

ELEKTRONENÜBERGÄNGE IN PLATIN (II)-KOMPLEXEN MIT LIGANDEN OHNE INTERNES π -SYSTEM

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

JIRÍ KOZELKA

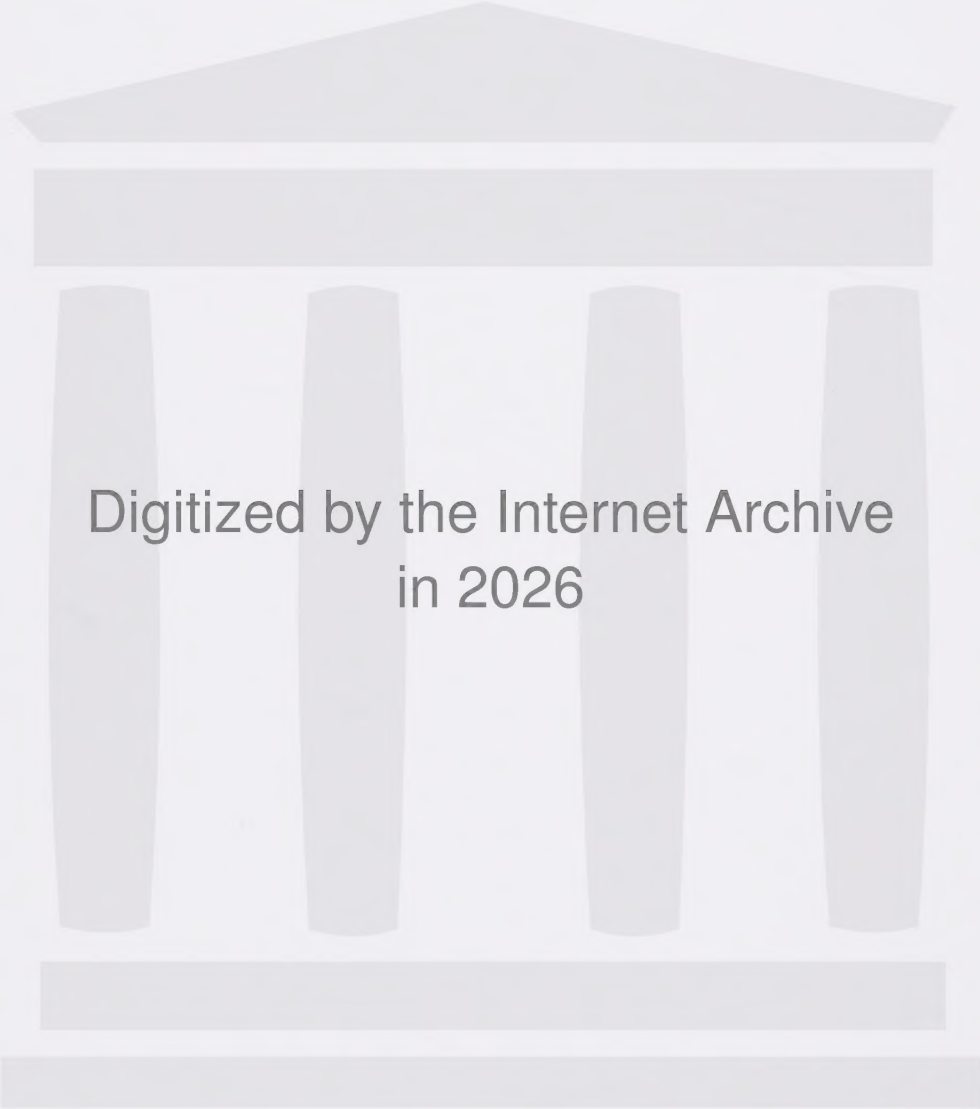
von Uster ZH

Begutachtet von den Herren

PD Dr. W. Ludwig und Prof. Dr. J. H. Ammeter

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507201_0068

ELEKTRONENÜBERGÄNGE IN PLATIN (II)-KOMPLEXEN MIT LIGANDEN OHNE INTERNES π -SYSTEM

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

JIŘÍ KOZELKA

von Uster ZH

Begutachtet von den Herren

PD Dr. W. Ludwig und Prof. Dr. J. H. Ammeter

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft

ELEKTROENÜBERGÄNGE IN PLATIN-KOMPLEXEN MIT LIGANDEN OHNE INTERNE π -SYSTEME

BRUNO P. DA SILVA

Abteilung für Organische Chemie, Universität Bonn

5300 Bonn 1, F.R.G.

Received May 15, 1979

Revised

August 1, 1979



0360-3085/79/0000-0000\$01.00

© 1979 John Wiley & Sons, Inc.

Published by John Wiley & Sons, Inc.

0360-3085/79/0000-0000\$01.00

Printed in U.S.A.

Copyright © 1979 by John Wiley & Sons, Inc.

Diese Arbeit wurde am
Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich
in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr.W.Ludwig
ausgeführt und vom
SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS
ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG
finanziell unterstützt

Dankeschön,

Herr PD Dr.W.Ludwig, dass Sie mir immer zur Hilfe standen, mich aber nie hinderten, eigenen Ideen nachzugehen

Herr Prof.Dr.J.H.Ammeter, für Ihre Freundlichkeit, mit welcher Sie jederzeit bereit waren, sich mit meinen Problemen zu beschäftigen

Herr Prof.Dr.H.R.Oswald, fürs Interesse, das Sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, und für Ihre Ratschläge im Zusammenhang mit deren Niederschrift

Herr H.Frohofer, dass wir nicht nur auf Ihre analytische Präzision, sondern auch auf Ihre Liebenswürdigkeit stets zählen durften

Herr Prof.Dr.R.Kramolowsky, für die nette Zustellung einiger Sekundärphosphinkomplexe

Herren Dr.G.Müller und Prof.Dr.H.Schmidbaur, für Ihre phantastischen Doppelylidkomplexe

Herr Dr.P.S.Pregosin, für Ihre wertvollen Anregungen und die Aufnahme eines ^{195}Pt -NMR-Spektrums

liebe Kollegen Titus Jenny, Huldrych Egli und Rolf Kyburz, für die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren, und Dir, Armin Reller, für die TG-Messungen

Herr H.Schärer (in memoriam), für Ihren rührenden Eifer, mit welchem Sie uns aus Ihren letzten Kräften eine Schalteinheit konstruiert haben, perfekt wie alle Ihre Arbeiten. Es war Ihr letztes Werk.

Ihr Jiri Korelka

Meinem Freund Walter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Theoretischer Teil	6
2.1. Ligandenfeldübergänge	6
2.2. Normale ET-Uebergänge	9
2.3. Metallinterne Uebergänge	13
2.4. Inverse ET-Uebergänge	18
2.5. Uebergänge im Ligandensystem	19
3. Interpretation der Spektren	20
3.1. Die Chromophore $\text{PtCl}_n\text{P}_{4-n}$	20
3.1.1. Die Chromophore PtCl_4 , PtCl_3P , $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$, PtP_4	20
3.1.2. Die Chromophore $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ und PtClP_3	24
3.2. Die Chromophore $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$ und $\text{cis-PtN}_2\text{P}_2$	26
3.3. Die Chromophore $\text{trans-PtCl}_n\text{N}_{2-n}\text{P}_2$	27
3.4. Die Chromophore $\text{PtCl}_n\text{N}_{4-n}$	27
3.5. Die Chromophore $\text{PtN}_n\text{P}_{4-n}$	28
3.6. Chromophore mit einem einzigen P-Liganden	28
3.7. Chromophore mit Phosphitliganden	29
3.8. Chromophore mit Hydrid-, Alkyl- und Phosphorylidliganden ...	30
4. Zusammenfassung und Diskussion der Resultate	32
5. Absorptionsspektren	35
6. Ergänzende Messungen	65
6.1. NMR-Spektren	65
6.2. Leitfähigkeitsmessung	68
6.3. Thermogravimetrie	68
7. Synthesevorschriften	70
8. Literaturverzeichnis	82
Abkürzungen	84

1. Einleitung

Metallkomplexe stellen eine bedeutsame Klasse von Verbindungen dar. Es gibt wohl kein Gebiet der Chemie, wo Komplexverbindungen nicht vorkämen. Die Erforschung der chemischen Bindung in ihnen ist dementsprechend ein gewichtiges Thema; darüber hinaus ein ausserordentlich interessantes.

Eine aufschlussreiche Methode zur Aufklärung der Elektronenstruktur und der Bindungsverhältnisse ist die UV/VIS-Spektroskopie. Vor allem viele Komplexe der Uebergangsmetalle zeigen Absorptionen, welche in den sichtbaren und den nahen UV-Bereich fallen. Da zahlreiche Lösungsmittel in dieser Region transparent sind, ergibt sich die Möglichkeit spektroskopischer Untersuchungen an Lösungen.

Dies ist umso nützlicher, als nur relativ wenige Uebergangsmetallkomplexe flüchtig und damit in Gasphase untersuchbar sind.

Festkörper-UV-Spektren sind in den meisten Fällen schlecht aufgelöst und wenig informativ.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Verbindungen des Platin(II). Pt(II) ist eines der meistuntersuchten Uebergangsmetallionen, die Elektronenstruktur seiner Komplexe ist jedoch keineswegs geklärt. Wir haben uns als Ziel gesetzt, mit einer umfassenden spektroskopischen Untersuchung vieler Pt(II)-Chromophore zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in Platinverbindungen (und damit vielleicht zur Erfassung der chemischen Bindung schlechthin) beizutragen.

Elektronenspektren von Uebergangsmetallkomplexen lassen sich oft äusserlich in zwei Regionen aufteilen: in eine langwellige mit schwachen, symmetrieverbotenen Ligandenfeld(LF-)banden und eine kurzwellige, welche von erlaubten und daher intensiven Banden dominiert wird. Die hierfür verantwortlichen Elektronenübergänge können sein:

- normale Elektronentransfer(ET-)übergänge
von einem Orbital mit vorwiegend Ligandcharakter nach einem solchen mit vorwiegend Metallcharakter
- inverse ET-Uebergänge
von einem vorwiegend Metall- nach einem vorwiegend Ligandorbital
- metallinterne Uebergänge
zwischen vorwiegend Metallorbitalen
- Uebergänge im Ligandensystem.

Zur Entlastung des Lesers werden wir uns das Wort "vorwiegend" weiterhin meistens nur noch denken.

Platin(II) ist ein d^8 -Ion und bildet überwiegend quadratisch planare Komplexe. Einige wenige (z.B. die Halogenidkomplexe $[PtX_4]^{2-}$) besitzen Elektronenspektren, welche sich, wie beschrieben, in eine LF- und eine intensive Region aufteilen lassen. Viele Verbindungen jedoch, insbesondere solche mit starken Donorliganden, lassen eine derartige Zweiteilung nicht zu, weil sich die beiden Bereiche überlagern.

Der wohl am meisten untersuchte Pt(II)-Komplex ist das Ion $[PtCl_4]^{2-}$. Besonders Versuche, das LF-Spektrum zu erklären, sind schon sehr zahlreich gewesen. Sie umfassen Untersuchungen von Absorptions- und Reflexionsspektren, MCD-Messungen sowie verschiedene Arten von MO-Berechnungen. Eine übersichtliche Zusammenfassung der Resultate bis 1980 ist von Vanquickenborne und Ceulemans [1] publiziert worden. Demnach kann man die LF-Banden im Spektrum von $[PtCl_4]^{2-}$ bis 30kK sicher zuordnen. Fraglich bleibt weiterhin die Lage des $5d_{z^2}(Pt)$ -Orbitals. Die Autoren

führten eine MO-Berechnung auf der Basis des Angular-Overlap-Model aus, unter Verwendung eines semiempirischen Parameters σ_{sd} , welcher der 6s-5d_z²-Mischung Rechnung tragen soll. Diesen Parameter optimalisierten sie mit Hilfe der gesicherten Bandenzuordnungen und mit dem erhaltenen Wert bestimmten sie die Lage des 5d_z²-Orbitals. Das Ergebnis ist ein tiefliegendes 5d_z²-Orbital und ein ziemlich kurzwelliger Uebergang $^1|5d_{z^2} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}|$, dem die Autoren die Bande bei 38kK zuordneten.

Zu dieser und ähnlichen Berechnungen ist zu bemerken, dass ihr Ergebnis naturgemäss von den eingegebenen Daten abhängt. Diese sind aber meistens mit grossen Unsicherheitsfaktoren behaftet. So verwendeten die Autoren von Ref.1 einen Racah-Parameter $B = 822\text{cm}^{-1}$, während z.B. Jørgensen [2] einen Wert von 600cm^{-1} für das freie Pt^{2+} -Ion (ohne nephe-lauxetische Korrektur!) angibt. Auch der in Ref.1 verwendete Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter ζ_{5d} von 4235cm^{-1} gilt keineswegs als gesichert.

Als eine "Konkurrenzinterpretation" könnte man die Alternative B in Ref.3 ansehen, welche das Zusammenfallen der Uebergänge $^1B_{1g}$ und 1E_g ($d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) annimmt.

Die den zwei genannten Interpretationen entsprechenden Aufspaltungsschemen der 5d(Pt)-Orbitale sind in Fig.1.1 dargestellt.

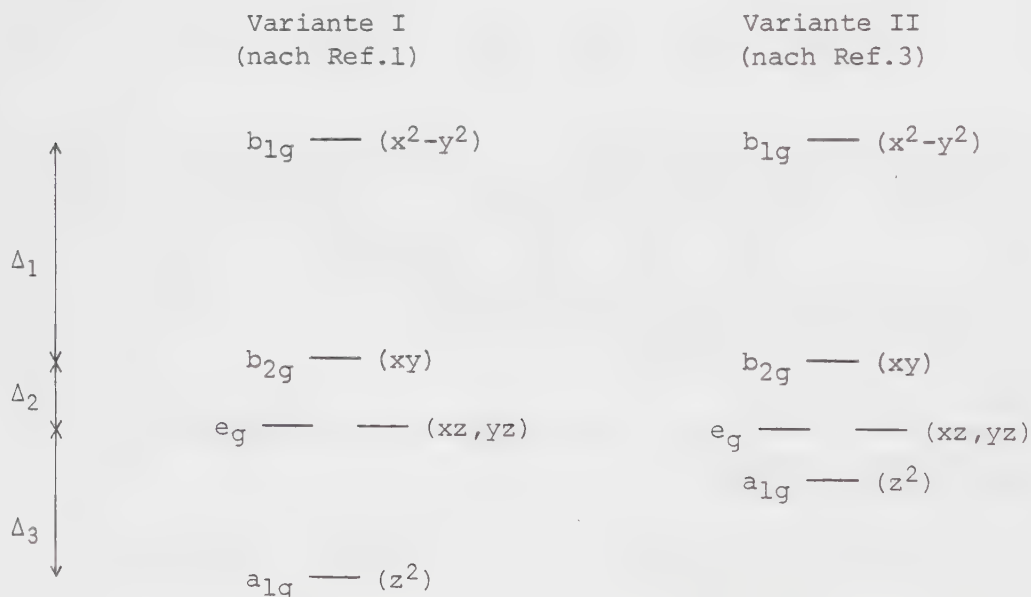


Fig.1.1. Mögliche Aufspaltungsschemen der 5d(Pt)-Orbitale im Ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. (Nicht massstabgetreu)

Auch bezüglich des intensiven Teils des $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Spektrums herrschen widersprüchliche Ansichten. Die beiden intensiven Banden (Spektrum 1, Kap.5) sind schon normalen ET-Uebergängen [4], inversen ET's [5] sowie platininternen Uebergängen [6] zugeordnet worden.

In Spektren von Pt(II)-Komplexen mit starken Donorliganden wie Trialkylphosphin, Alkyl oder Hydrid überdecken intensive Banden das LF-Spektrum. Einzelne Gruppen von Verbindungen mit diesen Liganden sind schon spektroskopisch untersucht worden (z.B.Ref.7). Wir sind der Ansicht,

dass eine sichere Interpretation nur durch Korrelation von Spektren sehr vieler Chromophore möglich ist. Insbesondere halten wir Reihen von Chromophoren, in welchen ein Ligand nach dem anderen ersetzt wird, wie PtX_4 , PtX_3Y , PtX_2Y_2 , $PtXY_3$, PtY_4^+ , für sehr informativ.

Die Reihe $PtCl_n N_{4-n}$, mit Cl = Chlorid, N = Ammoniak, Amine, ist von Chatt, Gamlen und Orgel [8] untersucht worden, allerdings ausschliesslich in bezug auf das LF-Spektrum.

Es war unsere Absicht, eine analoge Reihe mit Phosphinen anstelle von Aminen, sowie zusätzliche Reihen mit Amin-Phosphin-Mischkomplexen zu untersuchen.

Synthesevorschriften für Chromophorenvertreter solcher Reihen waren jedoch nur in einigen Einzelfällen bekannt. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit galt deshalb Versuchen, Verbindungen für die fehlenden, bislang unbekannten Chromophore zu synthetisieren.

Es ist uns gelungen, Komplexe für folgende Chromophorenreihen darzustellen:

PtP_4 , $PtClP_3$, cis- $PtCl_2P_2$, trans- $PtCl_2P_2$, $PtCl_3P$, $PtCl_4$

PtP_4 , $PtNP_3^*$, cis- $PtN_2P_2^*$, trans- $PtN_2P_2^*$, PtN_3P^* , PtN_4

trans- $PtCl_2P_2$, trans- $PtClNP_2^*$, trans- PtN_2P_2

trans- $PtN_2P_2^*$, trans- $PtClN_2P^*$, trans- $PtCl_2N_2$

trans- $PtCl_2P_2$, trans- $PtCl_2NP$, trans- $PtCl_2N_2$

(Cl, N wie oben, P = Trialkylphosphin)

Für die mit * bezeichneten Chromophore publizieren wir in dieser Arbeit zum ersten Mal Synthesevorschriften mit analytischen Daten.

Zu einigen Phosphinkomplexen haben wir auch Analoge mit Phosphitliganden dargestellt. Ausserdem haben wir Spektren einiger Dialkylphosphin-, Hydrid-, Alkyl- und Phosphorylidkomplexe untersucht.

Wir hoffen, mit der Darstellung bislang unbekannter Chromophore und der Veröffentlichung ihrer Absorptionsspektren zur Aufklärung der Elektronenübergänge in Pt(II)-Komplexen beizutragen. Darüber hinaus stellen wir einen Interpretationsvorschlag vor, der allen bisherigen spektroskopischen

Untersuchungen Rechnung trägt und für alle untersuchten Chromophore konsistent ist.

+ In der Schreibweise für Chromophore lassen wir, im Gegensatz zur solchen für konkrete Komplexeilchen, eckige Klammern und Ladungen weg.

2. Theoretischer Teil

In diesem Kapitel werden Grundlagen zur Diskussion der Elektronenübergänge in quadratisch planaren Pt(II)-Komplexen gegeben.

2.1. Ligandenfeldübergänge

In einem Teilchen ML_4 der Symmetrie D_{4h} sind die nd-Orbitale des Zentralatoms aufgespalten wie in Fig.1.1 (qualitativ). In einem d^8 -Ion (wie Pt(II)) ist nur das oberste nd-Orbital unbesetzt. Der Grundzustand ist daher totalsymmetrisch und das Teilchen diamagnetisch. Die d-d-Uebergänge besitzen die gleiche Symmetrie wie der angeregte Zustand, nämlich:

$$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}: b_{2g} \times b_{1g} = A_{2g}$$

$$d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}: e_g \times b_{1g} = E_g$$

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}: a_{1g} \times b_{1g} = B_{1g}$$

Da alle d-d-Uebergänge gerade Parität aufweisen, sind sie symmetrieverboten.

Vibronische Kopplung

Die trotz des Symmetrieverbots von null verschiedenen Uebergangsmomente beruhen auf der vibronischen Kopplung (vgl.z.B. Ref.2; Ref.9; Ref.10, p.161). Wird bei der Elektronenanregung eine Vibration mitangeregt, so gilt für die Symmetrie der totalen Wellenfunktion im angeregten Zustand:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{el} \times \Gamma_{vib}$$

Dadurch wird ein elektronisch verbotener Uebergang vibronisch erlaubt.

Die entscheidende Intensivierung erfährt eine symmetrieverbotene Bande jedoch erst durch die (nun erlaubte) Einmischung einer intensiven Bande. Jørgensen (Ref.2, p.103) gibt für die Intensitätsverhältnisse die empirische Formel

$$\frac{f_{\text{verboten}}}{f_{\text{erlaubt}}} = \frac{\sigma_{\text{verb.}}}{\sigma_{\text{erl.}}} \times \frac{\sim \text{Konstante}}{(\sigma_{\text{erl.}} - \sigma_{\text{verb.}})}$$

an, wobei f = Oszillatorstärke, σ = Wellenzahl.

Tab.2.1 zeigt, durch welche Normalschwingungen eines ML_4 -Teilchens die d-d-Uebergänge vibronisch erlaubt werden können. Die Normalschwingungen sind in Fig.2.1 skizziert.

Planare Komplexe $cis-ML_2L'_2$ und ML_3L' (beides C_{2v}) besitzen kein Inversionszentrum. In ihnen sind die d-d-Uebergänge formal Laporte-erlaubt. Dass sie hier trotzdem nicht beobachtbar intensiver sind als bei zentrosymmetrischen Teilchen, deutet darauf hin, dass die d-Elektronen die Symmetrierniedrigung kaum verspüren.

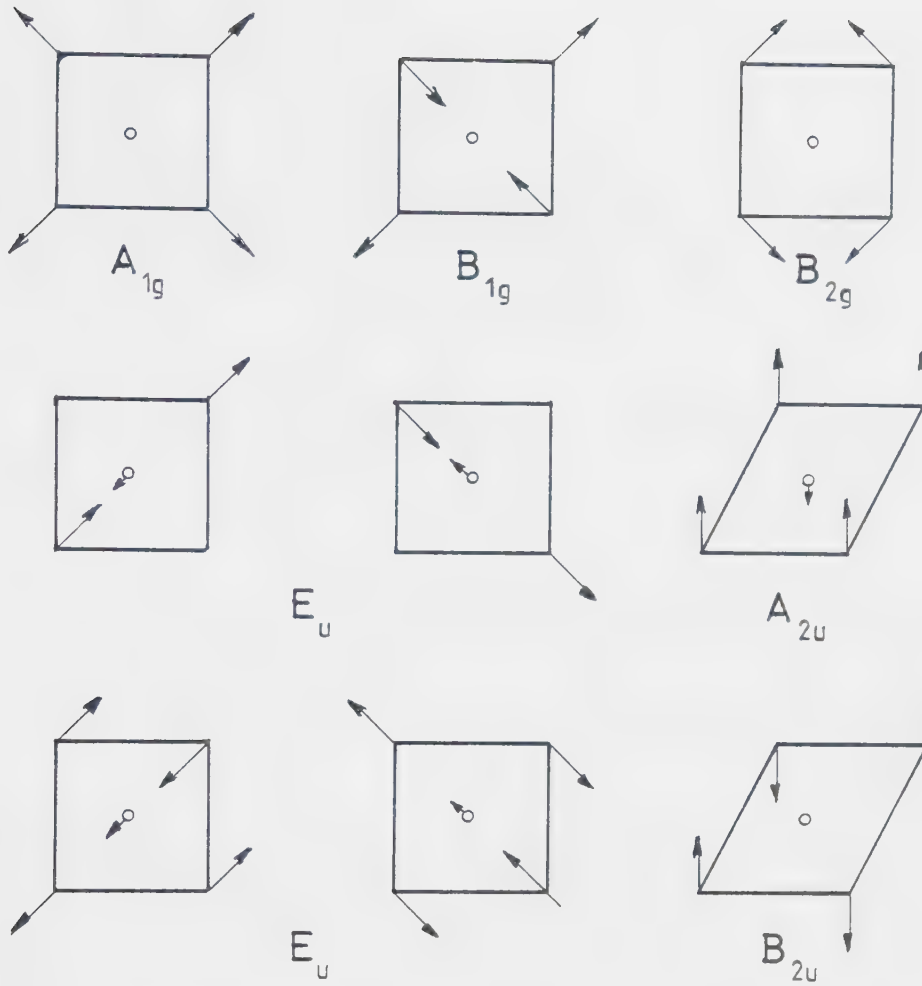


Fig.2.1. Normalschwingungen eines ML_4 -Teilchens der Symmetrie D_{4h}

Tab.2.1. Polarisierungen der spinerlaubten LF-Übergänge in einem quadratisch planaren Teilchen ML_4 (M: d^8 -Ion) nach dem vibronischen Modell

Elektronischer Uebergang	Vibration	Polarisation
A_{2g}	E_u	x, y
E_g	A_{2u}	x, y
	B_{2u}	x, y
	E_u	z
B_{1g}	B_{2u}	z
	E_u	x, y

Spin-Bahn-Kopplung (vgl.z.B. Ref.11, p.217; Ref.9, p.1686)

Das Spinverbot, das Singulett-Triplett-Uebergänge verbietet, wird insbesondere bei den Uebergangsmetallen der 5d-Reihe durch die Spin-Bahn-Kopplung gelockert. Da hier nun J und M_J gute Quantenzahlen sind (allerdings streng genommen nur bei Kugelsymmetrie) und L, S ihre Bedeutung verlieren, muss für die Auswahlregeln der Elektronenübergänge jeweils die Darstellung der totalen Wellenfunktion berücksichtigt werden:

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{Bahn}} \times \Gamma_{\text{Spin}}$$

Während für $S=0$ die Spinfunktion totalsymmetrisch ist, besteht Γ_{Spin} für $S=1$ in der Doppelgruppe D_{4h}' aus den Komponenten Γ_2 und Γ_5 . (Bethe- und Mulliken-Nomenklatur für die Darstellungen der Doppelgruppe D_{4h}' vgl. Tab.2.2)

Tab.2.2. Darstellungen der Doppelgruppe D_{4h}'

Bethe: $\Gamma_1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_4 \quad \Gamma_5 \quad \Gamma_6 \quad \Gamma_7 \quad \Gamma_8 \quad \Gamma_9 \quad \Gamma_{10} \quad \Gamma_{11}' \quad \Gamma_{12}' \quad \Gamma_{13}' \quad \Gamma_{14}'$

Mulliken: $A_{1g} \quad A_{2g} \quad B_{1g} \quad B_{2g} \quad E_g \quad A_{1u} \quad A_{2u} \quad B_{1u} \quad B_{2u} \quad E_u \quad E_{1/2g} \quad E_{3/2g} \quad E_{1/2u} \quad E_{3/2u}$

Somit spalten die Singulett-Triplett-Uebergänge folgendermassen auf:*

$$^3A_{2g}: \Gamma_2 \times \Gamma_2 = \Gamma_1$$

$$\Gamma_2 \times \Gamma_5 = \Gamma_5$$

$$^3E_g: \Gamma_5 \times \Gamma_2 = \Gamma_5$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$$

$$^3B_{1g}: \Gamma_3 \times \Gamma_2 = \Gamma_4$$

$$\Gamma_3 \times \Gamma_5 = \Gamma_5$$

Dadurch werden die "spinverbotenen" Uebergänge durch Einmischung anderer Normalschwingungen erlaubt als die "spinerlaubten", und werden also i.a. anders polarisiert sein.

Man erwartet, dass vor allem solche "spinverbotenen" Uebergänge Intensität gewinnen, in welche "spinerlaubte" einmischen. Da die "spinerlaubten" LF-Uebergänge den Darstellungen Γ_2, Γ_3 und Γ_5 gehören, erwarten wir, dass insbesondere $^3A_{2g}$ und 3E_g durch die Spin-Bahn-Kopplung beobachtbare Intensitäten erhalten.

* Es ist üblich, vom LS-Schema abgeleitete Zustände nach Mulliken zu bezeichnen, für Zustände, die von (J, M_J) -Termen herrühren, jedoch die Bethe-Nomenklatur zu verwenden.

Uebergangsenergien

Bei Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung wird die Uebergangsenergie durch die Energiedifferenz der Einelektronenfunktionen im Grund- und angeregten Zustand, sowie durch die Aenderung der Elektronenwechselwirkung bestimmt. Bei Vernachlässigung der Reorganisationsenergie im angeregten Zustand lassen sich die Uebergangsenergien der LF-Uebergänge in einem d^8 -Ion, dessen d-Orbitale gemäss Fig.1.1 aufspalten, angeben (vgl. Ref.12, p.64, 76; ausführliche Behandlung vgl. Ref.13, Kap.6):

$${}^1A_{2g}(xy \rightarrow x^2-y^2): \quad \Delta E = \Delta_1 - C$$

$${}^1E_g(xz, yz \rightarrow x^2-y^2): \quad \Delta E = \Delta_1 + \Delta_2 - 3B - C$$

$${}^1B_{1g}(z^2 \rightarrow x^2-y^2): \quad \Delta E = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 4B - C$$

$${}^3A_{2g} \quad : \quad \Delta E = \Delta_1 - 3C$$

$${}^3E_g \quad : \quad \Delta E = \Delta_1 + \Delta_2 - 9B - 3C$$

$${}^3B_{1g} \quad : \quad \Delta E = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 12B - 3C$$

Durch Hinzukommen der Spin-Bahn-Kopplung wird Mischung zwischen "spinerlaubten" und "spinverbotenen" d-d-Uebergängen sowie zwischen Komponenten der "spinverbotenen" untereinander erlaubt. Entsprechende Störungsrechnungen am $[PtCl_4]^{2-}$ -Ion demonstrieren, (z.B. Ref.9, vgl. insbesondere Fig.5 darin), dass unter den gegebenen Abständen der "ungestörten" Elektronenübergänge sich die Mischung innerhalb der "Spinverbotenen" relativ stark auswirkt (Verschiebungen bis 4kK), während Verschiebungen der "spinerlaubten" Uebergänge infolge der Einmischung "spinverbotener" bedeutend kleiner ist (bis 1,5kK). So erscheint es gerechtfertigt, bei der Diskussion der vorwiegend spinerlaubten LF-Uebergänge die Spin-Bahn-Kopplung zu vernachlässigen. Eine Behandlung der vorwiegend spinverbotnen LF-Uebergänge muss die Spin-Bahn-Kopplung jedoch unbedingt berücksichtigen.

2.2. Normale ET-Uebergänge

Bei der Abschätzung des Energiebereichs, in welchem normale ET-Uebergänge eines Pt(II)-Chromophors in Betracht gezogen werden müssen, leistet der Vergleich mit entsprechenden Pd(II)-Komplexen jeweils wertvolle Hilfe.

Aus der Kenntnis der Tatsache, dass in Pd(II)-Chromophoren wegen der grösseren optischen Elektronegativität [14] die normalen ET-Uebergänge früher (= bei niedrigeren Wellenzahlen) auftreten als in ihren Pt(II)-Analogen, lässt sich die Indizierung vieler intensiver Absorptionen als Normal-ET's durch Vergleich entsprechender Pd- und Pt-Chromophorenspektren kurzerhand ausschliessen.

Tab.2.2 zeigt die symmetrieadaptierten Ligandenkombinationen für Teilchen PtX_4 , PtX_3L , $PtXL_3$, $cis-PtX_2L_2$ und $trans-PtX_2L_2$ (L: reiner σ -

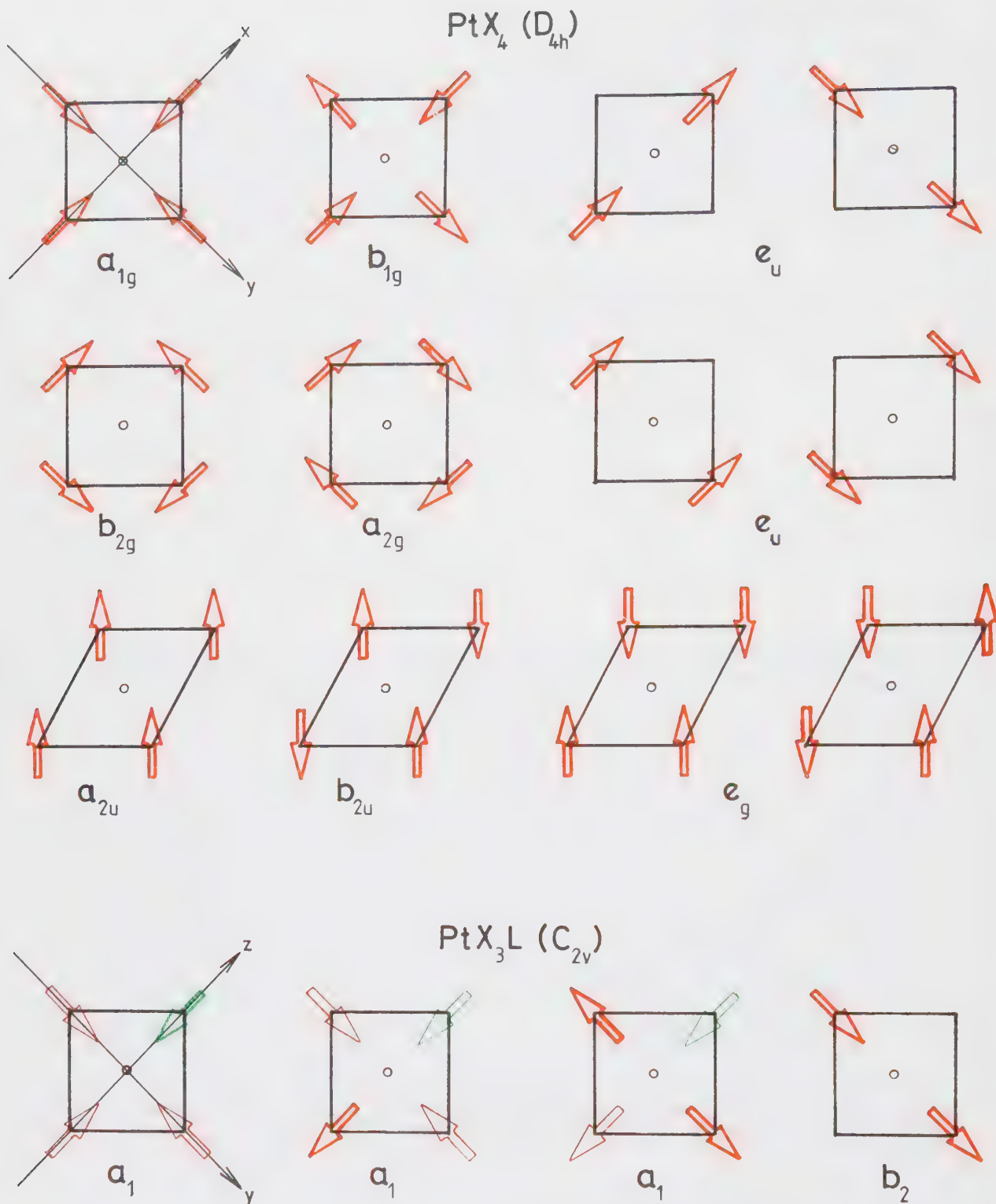


Fig.2.2. Symmetrieadaptierte Linearkombinationen von Ligandenorbitalen (symbolisiert durch Pfeile, die vom negativen zum positiven Lappen zeigen) der Komplexe $\text{PtX}_n\text{L}_{4-n}$. Rot: X-Orbitale, grün: L-Orbitale. σ - und π -Kombinationen getrennt. Die mit kleineren Koeffizienten einmischenden LCAO's sind dünn gezeichnet.

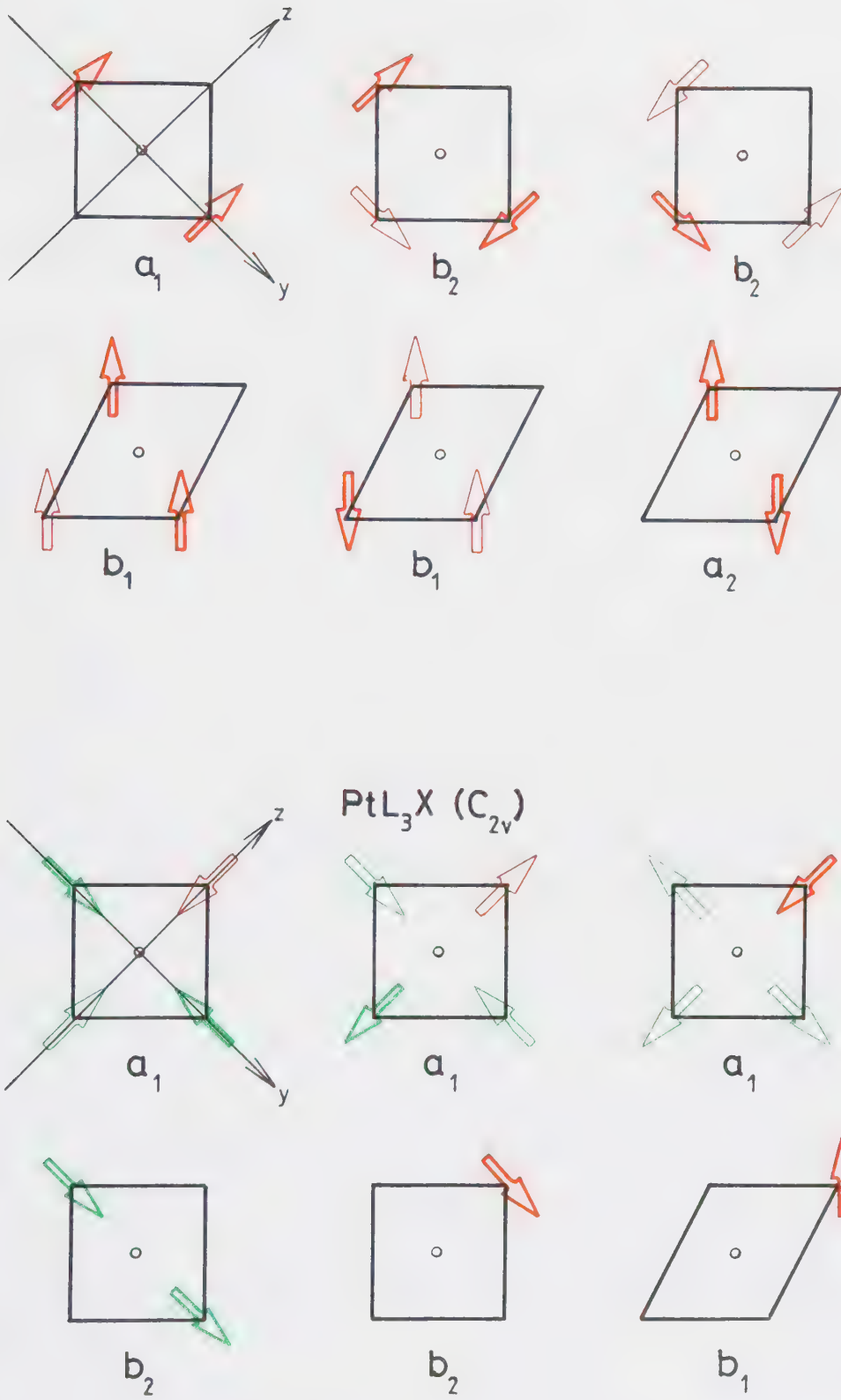
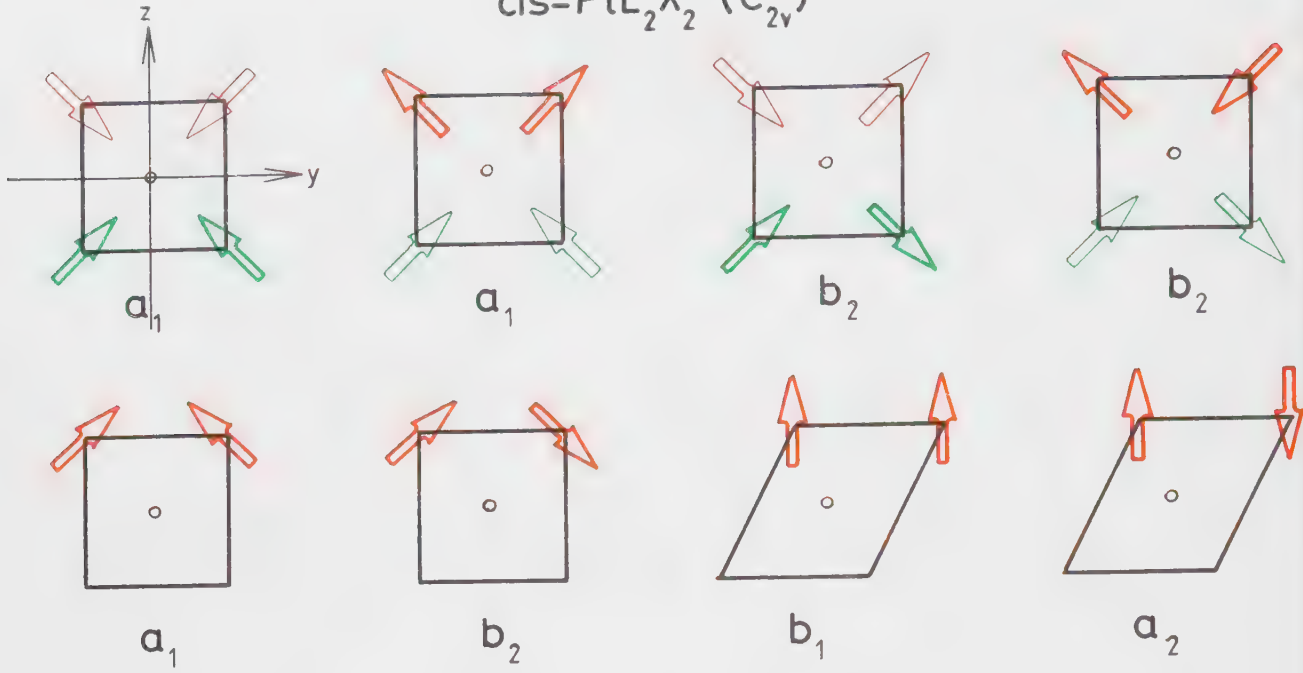


Fig.2.2. (Fortsetzung)

cis-PtL₂X₂ (C_{2v})



trans-PtL₂X₂ (D_{2h})

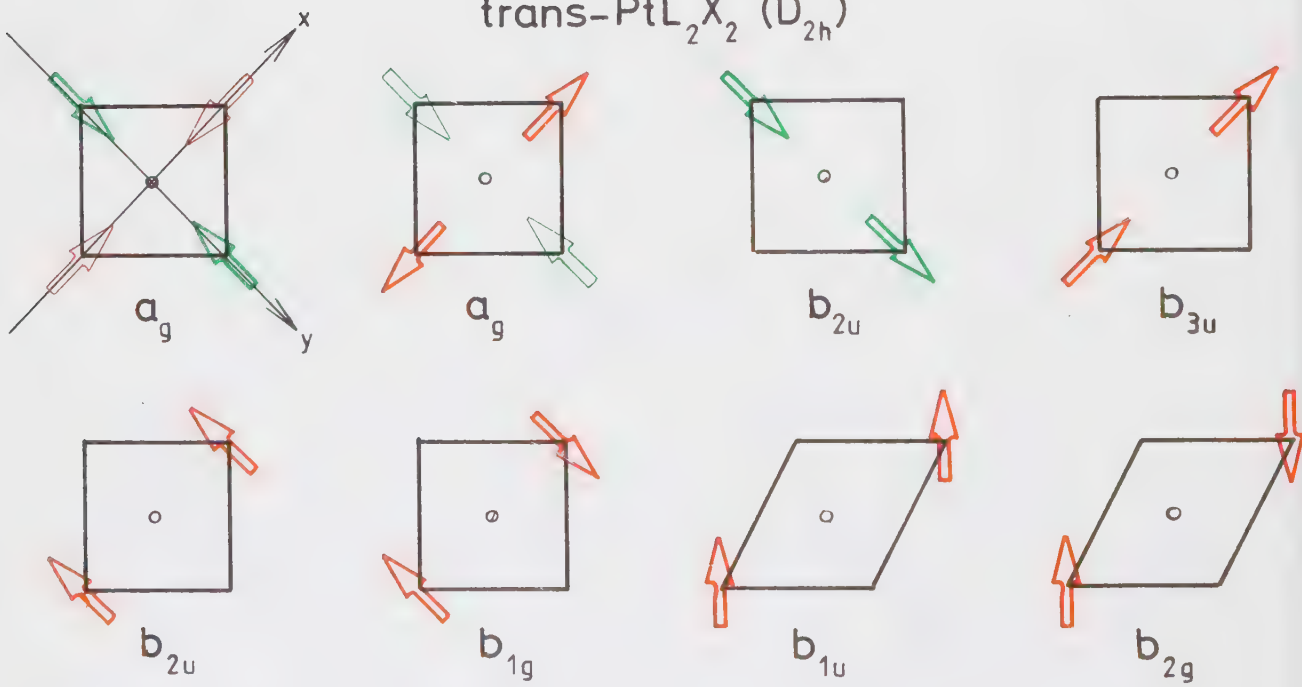


Fig.2.2. (Fortsetzung)

Donor, X: σ - und π -Donor). Der Uebersicht halber wurden σ - und π -Kombinationen gesondert gezeichnet; selbstverständlich werden Kombinationen gleicher Rasse mischen.

Da weder das Donororbital (= Ligandenkombination) noch das Akzeptororbital (= $5d_{x^2-y^2}$ (Pt)) mit der Umgebung stark wechselwirken kann, zeigen normale $f-f$ -Uebergänge i.a. eine geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

2.3. Metallinterne Uebergänge

In diesem Kapitel werden Elektronenübergänge vom Typ $|5d(\text{Pt}) \rightarrow 6s(\text{Pt})|$ sowie $|5d(\text{Pt}) \rightarrow 6p(\text{Pt})|$ diskutiert.

Die Orbitale $6p_{x,y}$ und insbesondere $6s$ sind in den planaren Pt(II) -Komplexen stark an der Bindung beteiligt. Die Mischung mit diesen Orbitalen ist z.B. der Grund dafür, dass die Pt-P-Bindung viel stärker ist als die Pt-N-Bindung, obwohl die Ligandenfeldstärken von P- und N-Liganden nicht sehr verschieden sind. (Man darf sich also nicht dazu verleiten lassen, die LF-Aufspaltung als einziges Mass für Bindungsstärke zu nehmen!)

Unsere Extended-Hückel-MO-Berechnungen (EHMO) an verschiedenen Pt(II) -Chromophoren mit N- und P-Liganden [15] deuten darauf hin, dass $6p_{x,y}$ (Pt) und insbesondere $6s(\text{Pt})$ in Phosphinkomplexen viel stärker antibindend sind als in entsprechenden Aminkomplexen.

Die Orbitale $6p_{x,y}$ (Pt) erhalten bei diesen Berechnungen so hohe Energien (der VSIP-Wert für $6p(\text{Pt}^0)$ ist bereits um 36kK höher als für $6s(\text{Pt}^0)$), dass man sich kaum vorstellen kann, dass Uebergänge nach diesen Orbitalen je in den Messbereich fallen könnten.

Elektronenübergänge nach $6s(\text{Pt})$ könnten allenfalls in Amin- oder Chloridkomplexen beobachtet werden und müssten sich bei Substitution durch stärkere Donoren (z.B. Phosphine) blauverschieben.

Uebergänge nach $6p_z$ (Pt)

Im Unterschied zu $6p_{x,y}$ ist $6p_z$ in planaren PtL_4 -Chromophoren nur sehr schwach antibindend und muss als potientiell Akzeptororbital für Elektronenübergänge in Betracht gezogen werden.

Von den möglichen $5d \rightarrow 6p_z$ -Uebergängen ist in D_{4h} derjenige von d_{xy} symmetrieverboten, die beiden anderen (von $d_{xz,yz}$; d_{z^2}) sind erlaubt.

Da man aus den LF-Spektren Anhaltspunkte für die Reihenfolge der $5d(\text{Pt})$ -Orbitale erhält, kann man, unter Berücksichtigung der Aenderung der Elektronenwechselwirkung während des Uebergangs, abschätzen, in welcher Reihenfolge die $d-p_z$ -Uebergänge einander folgen müssen.

Die wahrscheinlichen Aufspaltungsmuster für die $5d(\text{Pt})$ -Orbitale in $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ sind in Fig.1.1 abgebildet (das Aufspaltungsmuster verändert sich bei Ligandenaustausch vermutlich nicht wesentlich, vgl. Kap.3). Die den beiden Varianten in Fig.1.1 zugrundeliegenden Bandenzuordnungen sind (Ref.1,3):

Uebergang	Variante I	Variante II
$^1A_{2g}(xy \rightarrow x^2-y^2)$	$\Delta E = 25,4\text{kK}$	25,4kK
$^1E_g(xz,yz \rightarrow x^2-y^2)$	$\Delta E = 30,2\text{kK}$	30,2kK
$^1B_{1g}(z^2 \rightarrow x^2-y^2)$	$\Delta E = 38,2\text{kK}$	30,2kK

Mit den Ausdrücken auf p.9 und unter Verwendung der Racah-Parameter $B = 0,55\text{kK}$ und $C = 1,9\text{kK}$ (diese Werte stammen aus Ref.3 und korrelieren gut mit dem Wert von $0,6\text{kK}$ für B , den Jørgensen [2] für das freie Pt^{2+} -Ion angibt) ergeben sich die folgenden Aufspaltungsparameter:

Variante I	Variante II
$\Delta_1 = 27,3\text{kK}$	$\Delta_1 = 27,3\text{kK}$
$\Delta_2 = 6,45\text{kK}$	$\Delta_2 = 6,45\text{kK}$
$\Delta_3 = 8,55\text{kK}$	$\Delta_3 = 0,55\text{kK}$

Bei der Abschätzung der Energiebeträge, um welche die Elektronenwechselwirkung bei einem $d\text{-}p_z$ -Übergang abnimmt, muss man berücksichtigen:

- die Wechselwirkung des anzuregenden Elektrons mit den übrigen d -Elektronen (ΔE_{WW}^-)
- die Wechselwirkung des p_z -Elektrons mit den verbleibenden d -Elektronen (ΔE_{WW}^+).

Die Reorganisationsenergie soll bei dieser Abschätzung vernachlässigt werden.

$$\underline{d_{xy} \rightarrow p_z \text{ } ({}^1B_{1u})}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^- &= J(xy, xy) + 2J(xy, z^2) - K(xy, z^2) + 2J(xy, xz) - K(xy, xz) \\ &\quad + 2J(xy, yz) - K(xy, yz) \\ &= \underline{7A - 22B + 6C}^\dagger \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^+ &= J(z, xy) + *K(z, xy) + 2J(z, z^2) - K(z, z^2) + 2J(z, xz) - K(z, xz) \\ &\quad + 2J(z, yz) - K(z, yz) \\ &= \underline{7F_0 + 12F_2 - 10G_1 - 60G_3}^\dagger \end{aligned}$$

$$\underline{d_{xz, yz} \rightarrow p_z \text{ } ({}^1E_u)}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^- &= J(xz, xz) + 2J(xz, yz) - K(xz, yz) + 2J(xz, z^2) - K(xz, z^2) \\ &\quad + 2J(xz, xy) - K(xz, xy) \\ &= \underline{7A - 7B + 6C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^+ &= J(z, xz) + *K(z, xz) + 2J(z, yz) - K(z, yz) + 2J(z, z^2) - K(z, z^2) \\ &\quad + 2J(z, xy) - K(z, xy) \\ &= \underline{7F_0 + 6F_2 - 6G_1 - 42G_3} \end{aligned}$$

* vgl. Text auf p.15

† Um eine Verwechslung der Parameter zu vermeiden, haben wir die $5d\text{-}5d$ -Wechselwirkung mit Hilfe der Racah-Parameter $A, B, C(5d, 5d)$, die $5d\text{-}6p$ -Wechselwirkung mit Hilfe der Slater-Condon-Parameter $F_k, G_k(5d, 6p)$ ausgedrückt. (Herleitung und Umrechnungsformeln vgl. Ref.16, Kap.6; Ref.13, p.179)

$$\underline{d_{z^2} \rightarrow p_z \quad ({}^1A_{2u})}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^- &= J(z^2, z^2) + 2J(z^2, xz) - K(z^2, xz) + 2J(z^2, yz) - K(z^2, yz) \\ &\quad + 2J(z^2, xy) - K(z^2, xy) \\ &= \underline{7A - 2B + 6C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{WW}}^+ &= J(z, z^2) + *K(z, z^2) + 2J(z, xz) - K(z, xz) + 2J(z, yz) - K(z, yz) \\ &\quad + 2J(z, xy) - K(z, xy) \\ &= \underline{7F_0 + 4F_2 - 2G_1 - 36G_3} \end{aligned}$$

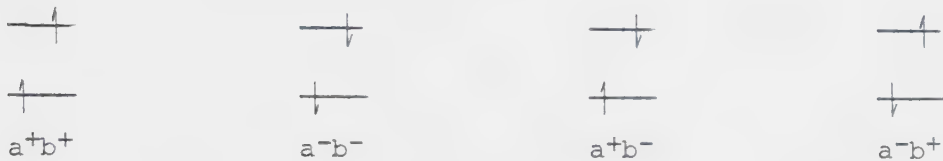


Fig.2.3. Die angeregten Mikrozustände beim Elektronenübergang aus einem doppelt besetzten Orbital a in ein unbesetztes Orbital b

Im folgenden wird der (nicht ganz triviale) Beweis dafür geliefert, dass beim Elektronenübergang aus einem doppelt besetzten Orbital a in ein leeres Orbital b für die Wechselwirkung im angeregten Singulettzustand die Beziehung gilt:

$$E_{\text{WW}}^+(S=0) = J(a, b) + K(a, b).$$

Wegen dieser Beziehung ergeben sich die mit * bezeichneten Plus-Zeichen in den obenstehenden Ausdrücken.

Die möglichen angeregten Mikrozustände sind in Fig.2.3 dargestellt. a^+b^+ und a^-b^- sind Eigenzustände ($S=1, M_S=1$) bzw. ($S=1, M_S=-1$). Die übrigen zwei Eigenzustände sind Linearkombinationen:

$$\phi(S=1, M_S=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+b^- + a^-b^+)$$

$$\phi(S=0, M_S=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+b^- - a^-b^+)$$

Die Elektronenwechselwirkung im Singulettzustand (angeregter Zustand des spinerlaubten Uebergangs) beträgt:

$$E_{\text{WW}}^+(S=0) = \langle \phi(S=0) | \frac{e^2}{r} | \phi(S=0) \rangle =$$

$$= 1/2 \langle a^+ b^- | \frac{e^2}{r} | a^+ b^- \rangle + 1/2 \langle a^- b^+ | \frac{e^2}{r} | a^- b^+ \rangle - 1/2 \langle a^+ b^- | \frac{e^2}{r} | a^- b^+ \rangle - 1/2 \langle a^- b^+ | \frac{e^2}{r} | a^+ b^- \rangle$$

$$= \langle a^+ b^- | \frac{e^2}{r} | a^+ b^- \rangle - \langle a^+ b^- | \frac{e^2}{r} | a^- b^+ \rangle$$

$$= \langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | a^+(1) b^-(2) \rangle - \langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | b^-(1) a^+(2) \rangle -$$

$$- \langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | a^-(1) b^+(2) \rangle + \langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | b^+(1) a^-(2) \rangle$$

Solche Integrale vom Typ $\langle a(1) b(2) | \frac{e^2}{r} | c(1) d(2) \rangle$ sind nur dann verschieden von null, wenn gilt (vgl. z.B. Ref. 16, p. 59):

$$m_s(a) = m_s(c)$$

$$m_s(b) = m_s(d)$$

$$m_\ell(a) + m_\ell(b) = m_\ell(c) + m_\ell(d)$$

Wegen der Bedingungen für m_s fallen im letzten Ausdruck für $\Delta E_{\text{WW}}^+(S=0)$ das zweite und das dritte Integral weg. Für die verbleibenden Integrale gilt:

$$\langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | a^+(1) b^-(2) \rangle = J(a, b)$$

$$\langle a^+(1) b^-(2) | \frac{e^2}{r} | b^+(1) a^-(2) \rangle = K(a, b)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{WW}}^+(S=0) = J(a, b) + K(a, b)$$

Die Energiebeträge, um welche der angeregte Singulettzustand jeweils stabilisiert wird, sind:

$$d_{z^2} \rightarrow p_z: \Delta E_{\text{WW}} = (7A - 2B + 6C) - (7F_0 + 4F_2 - 2G_1 - 36G_3)$$

$$d_{xz, yz} \rightarrow p_z: \Delta E_{\text{WW}} = (7A - 7B + 6C) - (7F_0 + 6F_2 - 4G_1 - 42G_3)$$

$$d_{xy} \rightarrow p_z: \Delta E_{\text{WW}} = (7A - 22B + 6C) - (7F_0 + 12F_2 - 10G_1 - 60G_3)$$

Relative Stabilisierungsenergien:

$$d_{z^2} \rightarrow p_z: \Delta E_{WW} \equiv E_0$$

$$d_{xz,yz} \rightarrow p_z: \Delta E_{WW} = E_0 - 5B - 2F_2 + 2G_1 + 6G_3$$

$$d_{xy} \rightarrow p_z: \Delta E_{WW} = E_0 - 20B - 8F_2 + 8G_1 + 24G_3$$

Vernachlässigen wir die 5d,6p-Austauschintegrale G_k , ergeben sich folgende Uebergangsenergien:

$$\Delta E = \Delta(\text{Orbitalenergien}) - \Delta E_{WW}$$

$$d_{z^2} \rightarrow p_z: \Delta E = \Delta_{dp} + \Delta_2 + \Delta_3 - E_0$$

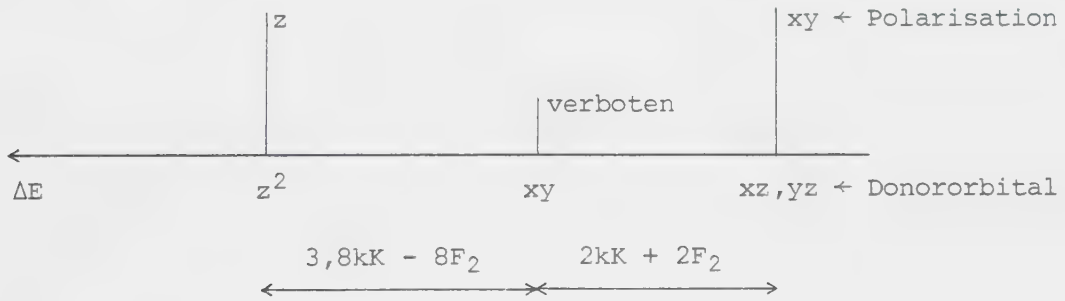
$$d_{xz,yz} \rightarrow p_z: \Delta E = \Delta_{dp} + \Delta_2 - E_0 + 5B + 2F_2$$

$$d_{xy} \rightarrow p_z: \Delta E = \Delta_{dp} - E_0 + 20B + 8F_2$$

(Δ_{dp} = Energiedifferenz der Einelektronenfunktionen $5d_{xy}$ und $6p_z$)

Daraus resultieren die folgenden Reihenfolgen der d-p_z-Banden (Δ_2, Δ_3 von p.14; $B=0,55kK$):

Variante I



Variante II

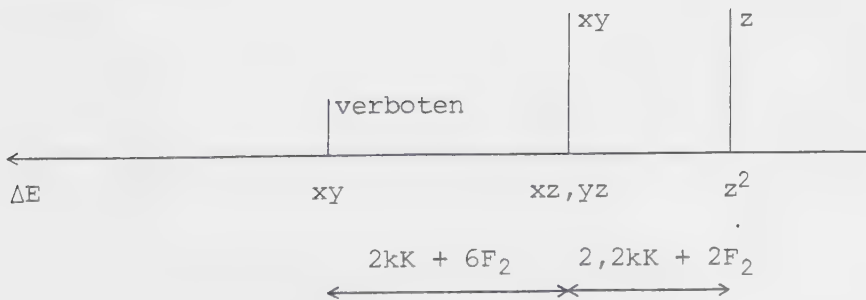


Fig.2.4. Reihenfolge und Polarisation der d-p_z-Uebergänge

2.4. Inverse ET-Uebergänge

Für inverse ET-Uebergänge sind wiederum 5d(Pt) die Donororbitale. Akzeptororbitale sind (vorwiegend) Ligandenkombinationen. In Frage kommen

- a) π -Kombinationen
gebildet aus nd- oder (n+1)p-Atomorbitalen oder aus π^* -Molekülorbitalen der Liganden
- b) σ -Kombinationen
gebildet aus (n+1)s-Atomorbitalen der koordinierenden Atome

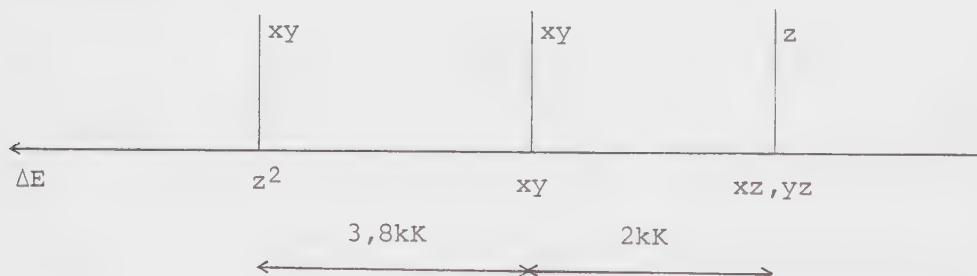
ad a) In der Literatur wird durchwegs angenommen, dass die tiefste unbesetzte π -Kombination der Ligandenorbitale jeweils a_{2u} ist (Fig.2.2). Obwohl die Ligand-Ligand-Wechselwirkung in der b_{2g} -Kombination noch stabilisierender ist, könnte durch Einmischung von $6p_z$ (Pt) a_{2u} tatsächlich das tiefste unbesetzte π -Molekülorbital werden.

Die Uebergänge $|5d(Pt) \rightarrow a_{2u}(Lig.)|$ sind natürlich gleich polarisiert wie die $d \rightarrow p$ -Uebergänge. Der Uebergang von d_{xy} ist verboten.

Nimmt man^z an, dass die Wechselwirkung des gesprungenen Elektrons mit den verschiedenen verbliebenen 5d(Pt)-Elektronen annähernd dieselbe ist, so sind die Unterschiede in ΔE_{WW} lediglich durch Differenzen in den ΔE_{WW}^- -Termen gegeben. Bei den Bandenabständen in Fig.2.4 fallen also die F_k -Integrale weg.

ad b) Die aus den vier (n+1)s-Atomorbitalen der koordinierenden Atome resultierenden LCAO's sind in D_{4h} : a_{1g} , b_{1g} , e_u . Die Uebergänge von 5d(Pt) nach a_{1g} und b_{1g} sind natürlich symmetrieverboten. Für die Uebergänge nach e_u ergeben sich folgende Polarisierungen:

Variante I



Variante II

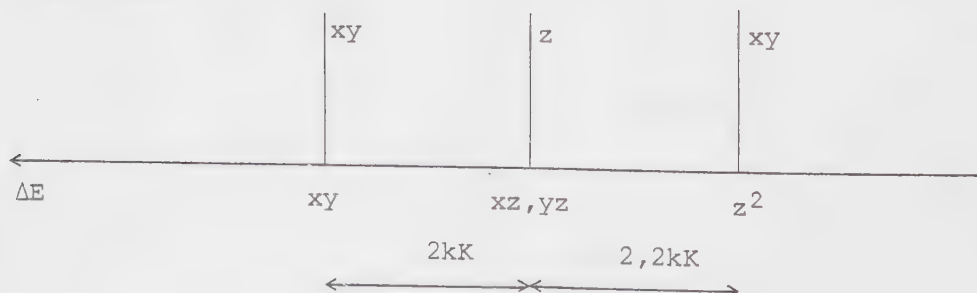


Fig.2.5. Reihenfolge und Polarisierung der Uebergänge $|5d(Pt) \rightarrow e_u(Lig.)|$

Die Bandenabstände in Fig.2.5 gelten wieder für den Idalfall, wo die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den Rumpfelektronen jeweils dieselbe ist und wo die Reorganisationsenergie jeweils gleich ist.

Die VSIP-Werte der $(n+1)s$ -Orbitale der koordinierenden Atome Cl, N, P, C sind [17]:

$$4s(\text{Cl}): -4,03\text{eV}$$

$$3s(\text{N}) : -3,98\text{eV}$$

$$4s(\text{P}) : -4,15\text{eV}$$

$$3s(\text{C}) : -3,74\text{eV}$$

Wegen der nicht sehr grossen Differenzen dieser Werte ist es denkbar, dass in gemischten Chromophoren mit den genannten Liganden die Kombinationen aus den $(n+1)s$ -AO's sehr ähnliche Koeffizienten der jeweiligen Atomorbitale erhalten wie in ungemischten (D_{4h} -) Komplexen mit solchen Liganden und dass z.B. die e_u -Kombination nicht merklich aufspaltet.

2.5. Uebergänge im Ligandensystem

Bei Vorhandensein tiefliegender leerer Ligandenorbitale und relativ hochliegender besetzter Liganden-MO's können ligandeninterne Uebergänge in den Messbereich gelangen.

Stellvertretend wird hier der jeweils langwelligste Uebergang nach den LCAO's aus $(n+1)s(\text{Lig.})$ ermittelt

- für einen PtL_4 -Chromophor mit reinen σ -Donorliganden L
- für einen PtX_4 -Chromophor, dessen Liganden X sowohl σ - als auch π -Donoreigenschaften besitzen.

Die energetische Reihenfolge der Akzeptororbitale gemäss der Anzahl Knotenebenen (KE) ist $a_{1g}\{n\text{ KE}\} < e_u\{(n+1)\text{ KE}\} < b_{1g}\{(n+2)\text{ KE}\}$. a_{1g} und e_u werden durch Einmischung von $6s(\text{Pt})$ bzw. $6p_{x,y}(\text{Pt})$ stabilisiert, b_{1g} durch Einmischung von $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ destabilisiert. Die Reihenfolge wird sich dadurch kaum verändern. Die langwelligsten ligandeninternen Uebergänge werden also nach a_{1g} erwartet.

ad a) PtL_4

Auch die besetzten MO's(Lig.) gehören den Darstellungen a_{1g} , b_{1g} , e_u an. Hier rechnet man jedoch mit einer Veränderung der Reihenfolge $a_{1g} < e_u < b_{1g}$ infolge Wechselwirkung von a_{1g} mit $6s(\text{Pt})$ und von b_{1g} mit $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$; die Wechselwirkung zwischen e_u und $6p_{x,y}(\text{Pt})$ dürfte wegen der grossen Energiedifferenz deutlich schwächer sein. Die vermutliche Netto-Reihenfolge wird also sein: $a_{1g} < b_{1g} < e_u$.

Als den ersten ligandeninternen Uebergang in PtL_4 -Teilchen erwarten wir somit den symmetrieerlaubten, xy-polarisierten, zweifach entarteten Uebergang $|e_u \rightarrow a_{1g}|$.

ad b) PtX_4

Hier ist die höchste besetzte Ligandenkombination die π -Kombination a_{2g} (Fig.2.2), welche mit keinem Pt-Orbital mischen kann. In diesem Fall wird also vermutlich der symmetrieverbotene Uebergang $|a_{2g} \rightarrow a_{1g}|$ der langwelligste Uebergang im Ligandensystem sein.

3. Interpretation der Spektren

Eine Auswahl der Spektren ist im Teil 5 abgebildet. Die Bandenparameter aller diskutierten Spektren befinden sich in Tab.5.1 und Tab.5.2.

3.1. Die Chromophore $\text{PtCl}_n\text{P}_{4-n}$ (Spektren 1,2,3)

Die Spektren dieser Chromophore liefern folgende Befunde:

- Die vier LF-Banden, welche im PtCl_4 - und im PtCl_3P -Spektrum frei zu sehen sind, besitzen bei PtCl_3P eine ca.10-fache Intensität.
- Alle vier LF-Banden erfahren in PtCl_3P gegenüber PtCl_4 eine Blauverschiebung. Diese ist für die Banden III und IV gleich:
($5,65 \pm 0,05$)kK.
- Im Chromophor $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$ scheint die Bande I von der Bande II verdeckt zu sein. Bande II hat wiederum (gegenüber PtCl_3P) an Intensität gewonnen (Faktor ca.2).
- Die beiden intensiven Banden von PtCl_4 verschieben sich bei der Einführung von Phosphinliganden rot und verlieren, insbesondere Bande A, sukzessiv an Intensität.
- Die Chromophore $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ und PtClP_3 zeigen wesentlich kompliziertere Spektren als die übrigen Chromophore.

3.1.1. Die Chromophore PtCl_4 , PtCl_3P , $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$, PtP_4

Die Ligandenfeldbanden

Die LF-Banden III und IV können in PtCl_4 einwandfrei den Uebergängen $\Gamma_2(^1\text{A}_{2g}; xy \rightarrow x^2-y^2)$ bzw. $\Gamma_5(^1\text{E}_g; xz, yz \rightarrow x^2-y^2)$ zugeordnet werden [1]. Unsicher ist, ob unter Bande IV nicht auch der Uebergang $\Gamma_3(^1\text{B}_{1g}; z^2 \rightarrow x^2-y^2)$ liegt. (Unter Bande III kann er nicht liegen, weil diese streng xy-polarisiert ist [9].)

In der Literatur wird fast durchwegs angenommen, dass Phosphine einen starken π -Rückbindungseffekt ausüben, wodurch in quadratisch planaren d^8 -Komplexen die $d_{xz,yz}$ -Orbitale und v.a. das d_{xy} -Orbital des Zentralions gesenkt werden (z.B.Ref.18,19,20). Gemäss dieser Annahme müsste bei der Einführung eines P-Liganden in PtCl_4 Bande IV aufspalten. Man beobachtet aber nicht einmal eine Verbreiterung der Bande IV. Die Bandenlagen im LF-Spektrum verschieben sich bei der P-Cl-Substitution gleichermassen wie bei einer N-Cl-Substitution (nur etwas stärker), die Bandenabstände, insbesondere der zwischen III und IV, verändern sich kaum (vgl.Ref.8).

Die besetzten $5d(\text{Pt})$ -Orbitale scheinen also durchwegs weitgehend nichtbindend zu sein. Die Verschiebungen ihrer relativen energetischen Lage sind offenbar nur geringfügig und eher auf geometrische Faktoren zurückführbar als von verschiedenen Bindungscharakteren der Liganden abhängig.

Der markante Intensitätsanstieg der LF-Banden in PtCl_3P und $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$ gegenüber PtCl_4 könnte prinzipiell zwei Ursachen haben:

- a) Symmetrierniedrigung und daher Lockerung des Symmetrieverbots
- b) Einmischung von erlaubten Banden via vibronische Kopplung.

Die LF-Spektren der Amminkomplexe $[\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{4-n}]^{2-n}$ (Ref.8) zeigen,

dass die Symmetrierniedrigung auf die Intensitäten keinen merkbaren Einfluss hat. Eine Kristallstrukturbestimmung des PtCl_3P -Chromophors $\text{TEA}[\text{PtCl}_3(\text{Pet}_3)]$ [21] hat zudem belegt, dass hier Abweichungen von der quadratischen Struktur vernachlässigbar sind. Somit ist Symmetrierniedrigung als Erklärung des Intensitätsanstiegs in PtCl_3P unwahrscheinlich, seine Ursache muss vielmehr in der vibronischen Kopplung gesucht werden.

Die äusserst interessante Frage, welche Uebergänge vibronisch ankopeln und die spektakuläre Anhebung der LF-Banden verursachen, konnten wir bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht beantworten.

Die intensiven Banden

Die kontinuierliche Verschiebung der Banden A,B (gemäss Tab.5.2) lässt analoge Elektronenübergänge als Ursache vermuten. Bei den Chromophoren $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ und PtClP_3 wird diese Kontinuität möglicherweise nicht unterbrochen, sondern überdeckt durch zusätzliche Absorptionen (vgl.Kap.3.1.2).

Zum Chromophor PtP_4 ist in unserer Gruppe ein Pd(II) -Analoges dargestellt worden: der Komplex $[\text{Pd}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22]. Das Spektrum der wässrigen Lösung zeigt das erste intensive Absorptionsmaximum bei 42,4kK (gegenüber 37,0kK für Bande B in $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2]^{2+}$).

Als erlaubte Elektronenübergänge, welche in Pt(II) -Chromophoren wesentlich früher auftreten als in ihren Pd(II) -Analogen, kommen in Frage:

- metallinterne $nd \rightarrow (n+1)p_z$ -Uebergänge
- inverse ET-Uebergänge.

Eine zuverlässige Zuordnung der intensiven Banden ist eine zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Die Betrachtung von Spektren der vier Chromophore, welche im Mittelpunkt dieses Unterkapitels stehen, muss sinnvollerweise in einem möglichst breiten Zusammenhang geschehen.

Das Dreibandensystem von PtP_4 zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit den Spektren mehrerer Pt(II) -Chromophore (z.B. PtHP_3 , $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$, $\text{trans-PtCl}_2\text{NP}$; vgl. Spektren 15,16,8b). Auch viele Ir(I) - und Rh(I) -Komplexe besitzen ähnliche drei Banden an der langwelligen Seite des Spektrums [19,23]. Die meisten bisherigen spektroskopischen Arbeiten halten diese Banden entweder für inverse ET-Uebergänge von $5d(\text{Pt})$ nach einer a_{2u} -Kombination der leeren π -Orbitale mit vorwiegend Ligandcharakter [19,23] oder für vorwiegend metallinterne Uebergänge von $5d$ nach dem $6p_z$ -Orbital, welches durch Einmischung von $a_{2u}(\text{Lig.})$ gesenkt wurde [4,18,20,24].

Um diese Zuordnung zu prüfen, untersuchten wir einen Ylidkomplex vom Typ PtR_4 (Strukturformel in Fig.3.1) spektroskopisch. Auch hier finden wir ein ähnliches Dreibandensystem am langwelligen Ende des Spektrums, und zwar gegenüber PtP_4 noch geringfügig rotverschoben (Spektrum 17). Dass es sich bei diesen Banden nicht um normale ET-Uebergänge handelt, beweist das Spektrum des analogen Pd(II) -Komplexes, dessen intensive Banden erst bei höherer Energie auftreten (Spektrum in Ref.25).

Wir halten es für ausgeschlossen, dass die Ylidliganden der erwähnten Komplexe vergleichbar tiefliegende leere π -Orbitale besitzen würden wie Phosphine. Vielmehr sind wir der Ansicht, dass die so oft beobachteten drei Banden mit einem Uebergang nach $\pi(\text{Liganden})$ nichts zu tun haben.

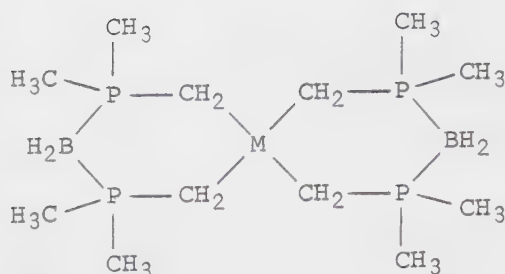


Fig.3.1. Strukturformel der zwei untersuchten Ylidkomplexe ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$).
(Synthetisiert von den Herren G.Müller und H.Schmidbauer [26])

Auch Uebergänge nach $6p_z(\text{Pt})$ sind keine akzeptable Interpretation dieser Banden. Ihr so frühes Auftreten (in Phosphinkomplexen) wird ja mit einer stabilisierenden Einmischung von tiefliegenden leeren π -Orbitalen der Liganden begründet. Im PtR_4 -Komplex sind aber solche tiefliegende π -Orbitale sicherlich nicht vorhanden.

Meyer [17] machte darauf aufmerksam, dass $(n+1)s$ -Orbitale der koordinierenden Atome durchaus als Akzeptororbitale für inverse ET-Uebergänge in Frage kommen.

Die VSIP-Werte der Atome C, Cl, N, P liegen für $(n+1)s$ durchwegs niedriger als für $(n+1)p$ und (wo vorhanden) nd . Wir halten es daher für unvorsichtig, von vorne herein anzunehmen, dass die MO's aus diesen $(n+1)s$ -Orbitalen höher als die $(n+1)p$ - oder nd -Kombinationen liegen, und betrachten inverse ET-Uebergänge nach solchen σ -MO's als eine durchaus diskussionswürdige Interpretation der Banden A, B, C.

Die symmetrieadaptierten Linearkombinationen der $(n+1)s$ -Orbitale gehören in D_{4h} den Darstellungen a_{1g} , b_{1g} und e_u an. Die energetische Reihenfolge ist vermutlich $a_{1g} < e_u < b_{1g}$ (Kap.2.5).

In Spektren von linearen Au(I) -Komplexen wird ein Satz verbotener inverser ET's (nach der symmetrischen Linearkombination der $(n+1)s$ -Orbitale) vor einem Satz erlaubter inverser ET's (nach der antisymmetrischen Kombination) gefunden [17]. Für Pt(II) -Chromophore erwarten wir ein ähnliches Bild.

Dementsprechend indizieren wir Bande A als einen symmetrieverbotenen Uebergang $[5d(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.})]$. Bande B muss aus Intensitätsgründen einem erlaubten Uebergang $[5d(\text{Pt}) \rightarrow e_u(\text{Lig.})]$ zugeordnet werden. Allerdings könnten unter ihr weitere symmetrieverbotene Uebergänge versteckt sein.

Anex und Takeuchi [24] stellten bei $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ eine ausgeprägte z -Polarisation der Bande B fest. Von den diskutierten erlaubten inversen ET-Uebergängen besitzt nur der Uebergang $[e_g \rightarrow e_u]$ diese Polarisation. Der Befund von Anex und Takeuchi spricht also dafür, dass die $5d(\text{Pt})$ -Orbitale nach Variante I (Fig.1.1, 2.5) aufgespalten sind, denn bei Variante II wäre der erste zu erwartende erlaubte inverse ET-Uebergang xy -polarisiert.

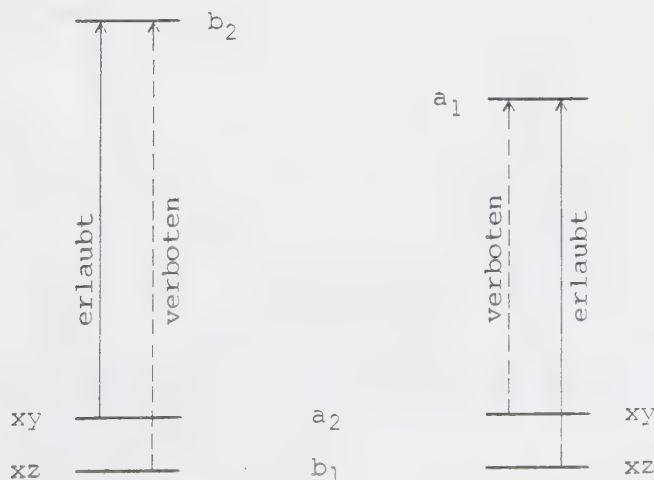
Nach der obigen Argumentation ergibt sich die folgende Indizierung des PtP_4 -Spektrums (Spektrum 1b):

Bande A (306nm)	$e_g/5d_{xz,yz}(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.})$
Bande B (270nm)	$ e_g/5d_{xz,yz}(\text{Pt}) \rightarrow e_u(\text{Lig.}) $ { darunter $ 5d_{xy}(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.}) $ }
Bande C (253nm)	$b_{2g}/5d_{xy}(\text{Pt}) \rightarrow e_u(\text{Lig.})$
Bande D (Schulter bei 220nm)	$a_{1g}/5d_{z^2}(\text{Pt}) \rightarrow e_u(\text{Lig.})$

In Spektren der übrigen Chromophore $\text{PtCl}_n\text{P}_{4-n}$ (Spektrum 1b, Tab.5.2) verschieben sich die Banden A,B,C,D blau, anscheinend (zumindest was die in allen Spektren sichtbaren Banden A,B anbelangt) etwa proportional der Anzahl Cl-Liganden.

Im Chromophor PtCl_4 besitzt Bande A eine Intensität, die mit einem verbotenen Uebergang unvereinbar ist ($\epsilon = 7300$). Möglicherweise fallen hier zwei Elektronenübergänge zusammen. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass das hydratisierte Cl^- -Ion bereits bei 54,4kK eine intensive Absorption zeigt. Diese entstammt dem Rydberg-Uebergang $|3p \rightarrow 4s|$ [27]. In einem quadratisch planaren Komplex MCl_4^{2-} erwartet man den Uebergang $|a_{2g}(3p, \text{Cl}) \rightarrow e_u(4s, \text{Cl})|$ bei niedrigeren Wellenzahlen (destabilisierende Ligand-Ligand-Wechselwirkung im Donororbital). Wir ordnen deshalb die 42,5kK-Bande im $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Spektrum diesem erlaubten Uebergang zu; der inverse ET-Uebergang $|5d_{xz,yz}(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.})|$ dürfte darunter verdeckt sein.

Während in D_{4h} nur eine Komponente des entarteten Uebergangs $e_g \rightarrow e_u$ erlaubt ist ($e_g \times e_u = A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$), gibt es in einem PtX_3Y -Komplex der Symmetrie C_{2v} zwei erlaubte Uebergänge. Den e_g -Orbitalen $d_{xz,yz}$ entsprechen dann d_{xy} und d_{xz} (a_2 bzw. b_1 in C_{2v}), das e_u -Orbital spaltet auf in a_1 und b_2 :



Auch in einem cis-PtX₂Y₂-Chromophor resultieren zwei erlaubte Uebergänge aus $|e_g \rightarrow e_u(D_{4h})$. Wir sehen aber weder bei PtCl₃P noch bei cis-PtCl₂P₂ eine Aufspaltung der Bande B oder ihre Intensivierung.

Dass die LCAO's aus den (n+1)s-Orbitalen eine Symmetrierniedrigung möglicherweise gar nicht verspüren (wegen der ähnlichen VSIP-Werte der AO's), darauf haben wir schon in Kap.2.4 hingewiesen.

Die Rotverschiebung der inversen ET-Uebergänge bei Substitution von Cl- durch P-Liganden (welche auch bei linearen Au(I)-Komplexen beobachtet wird) ist also wahrscheinlich nicht auf energetische Verschiebung des Akzeptororbitals zurückzuführen, sondern Folge des weniger positiven Potentials, in welchem sich die 5d(Pt)-Orbitale in Gegenwart des starken Donors Phosphin befinden, und der daraus resultierenden relativen Anhebung dieser Orbitale.

3.1.2. Die Chromophore trans-PtCl₂P₂ und PtClP₃ (Spektren 2,3, Fig.6 in Ref.7)

Die auffallende Erscheinung in den Spektren dieser zwei Chromophore ist die grosse Anzahl intensiver Banden und die damit zusammenhängende höhere Gesamtintensität.

Warum zeigen gerade trans-PtCl₂P₂ und PtClP₃ zusätzliche Absorptionen?

Die vielleicht naheliegendste Antwort, die Symmetrierniedrigung bewirke eine Aufspaltung des e_u-Akzeptororbitals (D_{4h}) für inverse ET-Uebergänge, haben wir anhand der Chromophore PtCl₃P und cis-PtCl₂P₂, welche keine Aufspaltungen erkennen lassen, widerlegt.

Ein Vergleich der Spektren von cis- und trans-PdCl₂P₂ [28,29] zeigt, dass der erste erlaubte Elektronenübergang im trans-Komplex um 7,5kK früher erscheint. Der Grund hierfür könnte darin bestehen, dass die b_{2u}-Kombination aus $\sigma(P)/\pi(Cl)$ im trans-Komplex energetisch höher liegt als die b₂-Kombination aus $\sigma(P)/\pi(Cl)$ im cis-Komplex (aus diesen in Fig.2.2 dargestellten LCAO's erwartet man den jeweils ersten erlaubten Uebergang). Ein zusätzlicher Elektronenübergang in Pt(II)-Komplexen mit trans-ständigen P-Liganden könnte also durchaus von einem relativ hochliegenden $\sigma_{+-}(P)/\pi(Cl)$ -Orbital erfolgen.

Als Akzeptororbitale für den "zusätzlichen" Uebergang kommen in Betracht:

- die totalsymmetrische Kombination (γ_1) der (n+1)s-Orbitale der koordinierenden Atome
(=> ligandeninterner Uebergang)
- 5d_{x²-y²} (Pt)
(=> normaler ET-Uebergang)

Um zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden, stellten wir die bislang unbekannten Chromophore trans-PtN₂P₂ und trans-PtClNP₂ dar und untersuchten sie spektroskopisch.

Auch die Spektren der neuen Chromophore (Spektren 6,7) weisen eine zusätzliche intensive Bande auf, welche in trans-PtN₂P₂ bei 45,9kK und in trans-PtClNP₂ bei 42,6kK liegt. Sie muss aus Intensitätsgründen mit der Bande bei 40,5kK (trans-PtCl₂P₂) bzw. 45,9kK (PtClP₃) identifiziert werden.

Die Blauverschiebung der "zusätzlichen" intensiven Bande bei einer

N-Cl-Substitution beträgt rund 3kK. Würde die Bande einem Normal-ET angehören, so entspräche diese Verschiebung ziemlich genau der Anhebung des $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ -Orbitals (dies weiss man aus den LF-Spektren der Chromophore $\text{PtCl}_n\text{N}_{4-n}$ [8]). Das würde aber bedeuten, dass die Einmischung von $\pi(\text{Cl})$ in die $\sigma_{+-}(\text{P})$ -Kombination praktisch null ist, denn eine solche Einmischung müsste das $\sigma_{+-}(\text{P})$ -Orbital deutlich anheben. Um nicht mit $\sigma(\text{P})$ zu mischen, müsste $\pi(\text{Cl})$ sehr viel tiefer liegen. Dies ist jedoch äusserst unwahrscheinlich. (Es sei hier nochmals daran erinnert, dass freies Cl^- schon bei 54,4kK den Rydberg-Uebergang $|3p \rightarrow 4s|$ zeigt. Auch unsere EHMO-Berechnungen haben bestätigt [15], dass die energetische Differenz zwischen $\sigma(\text{P})$ und $\pi(\text{Cl})$ nicht sehr gross ist.)

Ein Normal-ET kommt also als Ursache für die "zusätzliche" intensive Absorption kaum in Frage.

Diese Bande (weiterhin bezeichnet mit L) wird folglich dem ligandeninternen Uebergang $|\sigma_{+-}(\text{P})/\pi(\text{Cl}) \rightarrow \gamma_1(\text{Lig.})|$ zugeordnet.

Da wir anhand der inversen ET-Uebergänge zeigen konnten, dass die LCAO's der leeren $(n+1)s$ -Ligandenorbitale von einem Ligandenwechsel fast nichts verspüren, ist die Rotverschiebung der "zusätzlichen" Bande bei einer Cl-N-Substitution auf eine Anhebung des Donororbitals zurückzuführen, die zweifellos von einer $\pi(\text{Cl})$ -Einmischung herrührt.

Der deutliche Lösungsmittelleffekt, welchen Bande B in $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ zeigt (Fig.6 in Ref.7) steht im Einklang mit der Indizierung dieser Bande als Uebergang nach einer Kombination der $(n+1)s$ -Ligandenorbitale. Solche voluminösen MO's sind für eine starke Wechselwirkung mit der Umgebung geradezu prädestiniert.

Die Bandenzuordnung für $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ und PtClP_3 lautet demnach:

	A	B	C	L
$\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ (Spektrum 2)	36,5	38,6	41,8s	40,5
PtClP_3 (Spektrum 3)	37,1s	41,3	43,0	46,1

(Bandenlagen in kK; s = Schulter)

Die zusätzliche Schulter bei 39,5kK (253nm) im Spektrum von PtClP_3 könnte davon herrühren, dass der Uebergang $|5d_{xy}(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.})|$ nicht mit $|5d_{xz,yz}(\text{Pt}) \rightarrow e_u(\text{Lig.})|$ (alles auf D_{4h} bezogen) zusammenfällt.

In Fig.3.2 ist die Uebergangsenergie der Bande B gegen Anzahl P-Liganden in den Chromophoren $\text{PtCl}_n\text{P}_{4-n}$ aufgetragen. Die Abnahme der Uebergangsenergie mit zunehmender Anzahl P-Liganden korreliert gut mit der immer schwächer positiv werdenden Partialladung am Pt-Atom (durch welche die $5d(\text{Pt})$ -Elektronen immer weniger stabilisiert werden).

Den Unterschied zwischen cis- und $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ schreiben wir geometrischen Faktoren zu. Es ist bekannt, dass cis- PtCl_2P_2 - und PtClP_3 -Teilchen bereits deutliche Abweichungen von der planaren Anordnung aufweisen [30,31]. Dadurch wird die σ -Wechselwirkung mit $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ (D_{4h}) geschwächt und die Delokalisierung von Elektronen auf dieses Orbital wird von einem kleineren Ausmass sein als in $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ -Teilchen, wo die Winkel fast genau 90° sind und Abweichungen von der planaren Anordnung minim [32]. Die Partialladung am Pt-Atom könnte also in $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ weniger positiv sein und die inversen ET's bei niedrigerer Energie erscheinen.

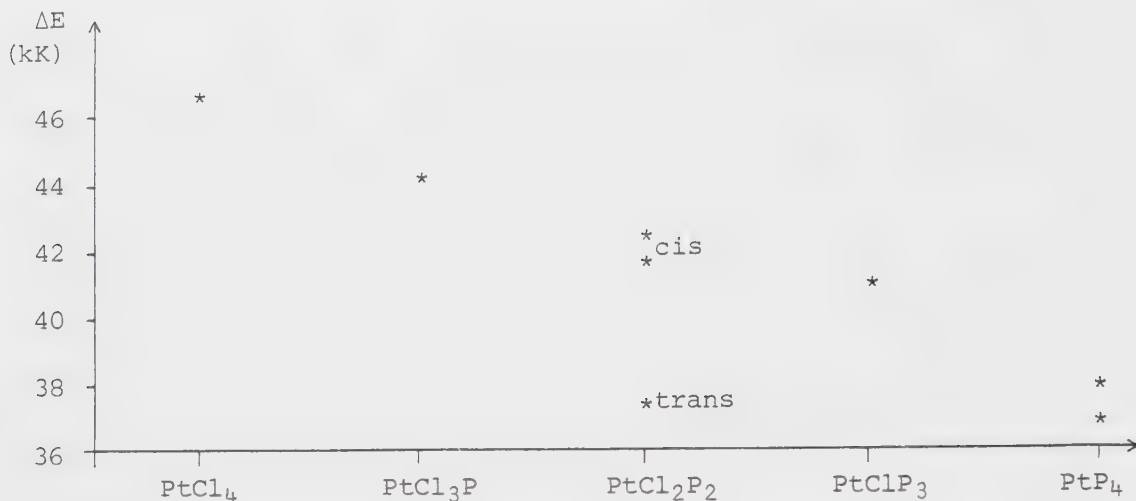


Fig.3.2. Uebergangsenergien für Bande B in Chromophoren $\text{PtCl}_n\text{P}_{4-n}$.
(Daten aus Tab.5.2; Spektren in Wasser oder Ethanol)

Die drei Banden mittlerer Intensität zwischen 216nm und 233nm im Spektrum von trans-PtCl₂P₂ (Spektrum 2) werden den verbotenen inversen ET-Uebergängen $|5d(\text{Pt}) \rightarrow b_{1g}(\text{Lig.})|$ zugeordnet. Diese Indizierung lässt sich schlecht erhärten, weil der betreffende Wellenlängenbereich meistens von intensiven Absorptionen dominiert wird und die Verfolgung verbotener Uebergänge nicht möglich ist.

3.2. Die Chromophore cis-PtCl₂P₂ und cis-PtN₂P₂ (Spektren 4,5,1)

In Spektren dieser zwei Chromophore lassen sich die Banden A,B,C ungestört verfolgen. Die Bandenverschiebungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Bandenbezeichnung gemäß Tab.5.1 bzw.5.2	cis-[PtCl ₂ (Pet ₃) ₂] (Spektrum 1a,b)	[Pt(DAP)(Pet ₃) ₂]Cl ₂ (Spektrum 5)	Δ
LF (I + II)	31,3	35,3	+4,0
A	38,0	38,5	+0,5
B	41,8	42,4	+0,7
C	45,9	44,2	-1,7

(Bandenlagen in kK)

Die Banden A,B bleiben fast stationär, während Bande C im Aminkomplex an B heranrückt. Dies spricht dafür, dass der π-Anteil an der Cl→Pt-Do-

norbindung nicht signifikant ist, denn sonst müsste d_{xy} bei der N-Cl-Substitution gegenüber $d_{xz,yz}$ fallen und Bande C würde gegenüber B blauverschoben. Es ist möglich, dass hier eine Vergrößerung des P-Pt-P-Winkels das d_{xy} -Orbital schwach σ -antibindend macht und so seine Anhebung verursacht. (Schon in $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$ sind die Abweichungen von 90° beträchtlich [30] und in $\text{cis-PtN}_2\text{P}_2$, wo der Grössenunterschied bei den koordinierenden Atomen noch grösser ist, dürften sie noch stärker sein.)

3.3. Die Chromophore $\text{trans-PtCl}_n\text{N}_{2-n}\text{P}_2$ (Spektren 2,6,7)

Die wichtigste Information, welche uns die Spektren dieser Chromophore liefern, haben wir bereits in Kap.3.1.2 ausgewertet: die Blauverschiebung der Bande L von $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ nach $\text{trans-PtN}_2\text{P}_2$.

Für die Indizierung der Banden A,B,C (Tab.5.2) verwendeten wir die folgenden Erfahrungen aus anderen Spektren:

- Die Auswirkung einer N-Cl-Substitution auf die Bandenlagen von A,B ist ganz schwach bei den Chromophoren $\text{cis-PtL}_2\text{P}_2$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{N}$).
- Die Akzeptororbitale für die inversen ET's scheinen gegen eine Erniedrigung der Chromophorensymmetrie unempfindlich zu sein.

Man erwartet also die Banden A,B in Spektren der Chromophore $\text{trans-PtCl}_n\text{N}_{2-n}\text{P}_2$ bei etwa derselben Energie und gleichzeitig nicht erheblich verschoben gegenüber $\text{cis-PtCl}_2\text{P}_2$ und $\text{cis-PtN}_2\text{P}_2$.

Am langwelligen Ende des Spektrums von trans-PtClNP_2 beobachtet man einen früheren Intensitätsanstieg als im Fall von $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$. Da in trans-PtClNP_2 die LF-Banden gegenüber $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ blau- und nicht rotverschoben sein müssen, schliessen wir auf eine stärkere Einmischung erlaubter Uebergänge in die LF-Banden bei trans-PtClNP_2 . Insbesondere kann man sich eine Kopplung mit der Bande L, die ja recht intensiv ist, als Grund vorstellen; diese Kopplung könnte bei Abwesenheit eines Symmetriezentrums (also im Fall von trans-PtClNP_2) stärker sein.

3.4. Die Chromophore $\text{PtCl}_n\text{N}_{4-n}$ (Spektren dieser Chromophore sind in Ref.8 abgebildet)

Nach unserer bisherigen Erfahrung bewirkt eine N-Cl-Substitution keine starke Verschiebung der Banden A,B. Dies bezeugen auch die spektroskopischen Daten der Chromophore $\text{PtCl}_n\text{N}_{4-n}$ (Tab.5.2): Der Bereich, innerhalb dessen sich z.B. Bande B verschiebt, ist 195-215nm. Tab.3.1 enthält Parameter für Bande B in Spektren der Komplexe $[\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{4-n}]^{2-n}$.

Die LF-Banden verschieben sich von PtCl_4 nach PtN_4 blau, und zwar etwas weniger stark als bei einer P-Cl-Substitution. Dies entspricht der spektrochemischen Reihe $\text{Cl} < \text{N} < \text{P}$. Chatt, Gamlen und Orgel [8] interpretierten die LF-Spektren der Komplexe $[\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{4-n}]^{2-n}$ in Analogie zum $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Spektrum und nahmen an, dass die Mikrosymmetrie (D_{4h}) durch die ganze Reihe hindurch erhalten bleibt. Dagegen gingen Patterson et al. [33] davon aus, dass in $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale aufspalten. Unsere Beobachtung der kontinuierlichen Verschiebungen der inversen ET-Banden, der Parallelverschiebung der spinerlaubten LF-Banden zwischen PtCl_4 und PtCl_3P (Kap.3.1.1), sowie der ebenfalls sehr

fließenden Lagenveränderungen der LF-Banden in der Reihe $\text{PtCl}_n\text{N}_{4-n}$ spricht eher für die Auffassung von Chatt, Gamlen und Orgel.

Um geringe Verschiebungen in den LF-Spektren zu erklären (z.B. zwischen cis- und trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$), und um auch die vorwiegend spinverbotenen Banden zu indizieren, müsste man zweifellos die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen (vgl. z.B. Ref. 1,3 für $[\text{PtCl}_4]^{2-}$).

Tab.3.1. Daten für Bande B in wässrigen Lösungen der Teilchen $\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{4-n}^{2-n}$

Komplex	λ_{max} (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (kK)	ϵ_{max} (l/M.cm)	Ref.
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	215	46,5	9600	
$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	207	48,4	7200	
trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	200	50,0	6500	33
cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	202	49,5	7500	33
$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$	200	50,0	7700	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	195	51,3	11500	

3.5. Die Chromophore $\text{PtN}_n\text{P}_{4-n}$ (Spektren 1,4,5,6,9,10)

In dieser Reihe verschieben sich die Banden A,B (C,D kann man nur beschränkt verfolgen) von PtN_4 nach PtP_4 sukzessiv rot, im Einklang mit der vorliegenden Interpretation, wonach die Banden A,B,C,D inversen ET-Uebergängen entsprechen, deren Energie weitgehend von der Anhebung der 5d(Pt)-Orbitale bestimmt wird, und im Einklang mit der Tatsache, dass P-Liganden stärkere σ -Donoren sind als N-Liganden.

Die einzige sichtbare LF-Bande (vorwiegend spinverboten) verschiebt sich von PtN_4 nach PtP_4 blau; P bewirkt ein etwas stärkeres Ligandenfeld als N.

Der in Kap.3.1.2 diskutierte ligandeninterne Uebergang (Bande L) erscheint in den Chromophoren mit trans-ständigen P-Liganden: trans- PtN_2P_2 , PtNP_3 und PtP_4 (dort liegt er bei 49,2kK und besitzt annähernd die doppelte Intensität- das Donororbital (e_u) ist hier ja zweifach entartet).

3.6. Chromophore mit einem einzigen P-Liganden (Spektren 8,9)

Wir haben die folgenden Monophosphinchromophore dargestellt und spektroskopisch untersucht:

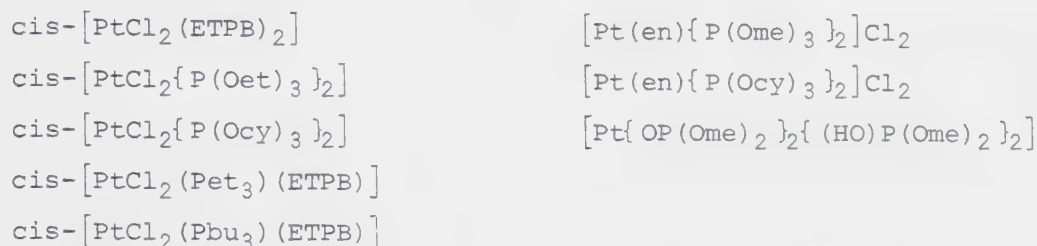


Auch hier demonstrieren die Lagen der inversen ET-Banden A,B, dass N und Cl vergleichbare σ -Donoren sind.

Die LF-Banden verschieben sich beim Ersetzen von Cl durch N blau. Bande II lässt sich einwandfrei verfolgen. In den Verschiebungen der LF-Banden ist wiederum nichts unstetiges.

3.7. Chromophore mit Phosphitliganden (Spektren 11,12,13)

Wir haben folgende, den Phosphinchromophoren cis-PtCl₂P₂, cis-PtN₂P₂ und PtP₄ analoge Tertiärphosphit- und Sekundärphosphitkomplexe dargestellt und untersucht:



Spektren analoger Phosphin- und Phosphitchromophore zeigen jeweils das gleiche Bandenmuster. Die Bandenverschiebungen sind nur geringfügig und liegen in der gleichen Grössenordnung wie Differenzen innerhalb gleicher Verbindungsklasse (vgl.Tab.3.2).

Tab.3.2. Lagen der inversen ET-Uebergänge in Spektren wässriger Lösungen der Chromophore PtP₄ (Wellenzahlen in kK; s = Schulter)

	A	B	C	D
[Pt(DMPE) ₂]Cl ₂	33,4	38,0	41,3	47,6s
[Pt(DEPE) ₂]Cl ₂	32,8	37,0	39,5	45,9s
[Pt{OP(Ome) ₂ } ₂ {(HO)P(Ome) ₂ }]	32,7	37,7	42,0	

Der Sekundärphosphitkomplex [Pt{OP(Ome)₂}₂{(HO)P(Ome)₂}] ist zum ersten Mal von Grünberg und Trojickaja [34] dargestellt worden. Seine Konstitution zeigt Fig.3.3. Das neutrale Molekül kann zweifach protoniert und zweifach deprotoniert werden [35]. Sperline et al. [36] konnten bei einer konduktometrischen Titration mit einer Base beide Äquivalenzpunkte erfassen, geben die pK_s-Werte jedoch nicht an. Wir haben eine 0,005M wässrige Lösung der Verbindung mit 0,01M NaOH potentiometrisch titriert, konnten aber nur einen Wendepunkt feststellen, welcher der doppelten molaren Menge NaOH entspricht. Die beiden pK_s-Werte liegen offenbar dicht nebeneinander- im Bereich zwischen 3 und 4.

Die Protolyse demonstriert sich auch darin, dass sich der Komplex in basischer Lösung viel besser (und schneller) löst als in neutraler. In neutraler und saurer Lösung bis pH=0 lösen sich die Kristalle ausserordentlich langsam. In 10M Perchlorsäure, hingegen, lösen sie sich

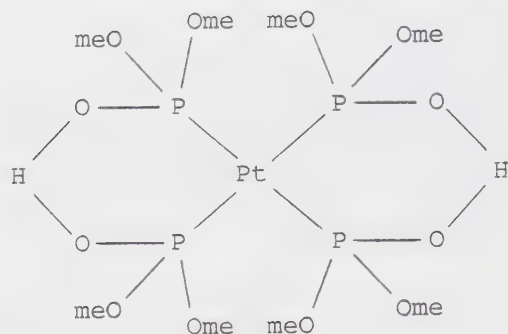


Fig.3.3. Konstitution des Komplexes $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_2\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_2]$ | 35 |

sofort (und in grösserer Menge), ähnlich wie in basischer Lösung. Zweifelloso ist hierfür die Bildung der Teilchen $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_2\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_3]^+$ und/oder $[\text{Pt}\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_4]^{2+}$ verantwortlich.

Die verschiedenen Protolysenstufen zeigen leicht unterschiedliche UV-Spektren (Spektrum 13). Bei 240nm besitzt das Spektrum der zweifach protonierten (elektrisch neutralen) Form ein Maximum, während die vierfach protonierte an dieser Stelle ein Minimum zeigt. Daraus schliessen wir, dass in 10M Perchlorsäure kein Teilchengemisch mehr vorliegt, sondern praktisch nur noch die vierfach protonierte Spezies.

Ausgehend vom neutralen Komplex, verschieben sich die Banden A,B,C bei zweifacher Protonierung in die gleiche Richtung wie bei zweifacher Deprotonierung. Das spricht eher für geometrische denn für induktive Faktoren als Ursache.

Die fast unglaubliche Unempfindlichkeit der Banden A,B,C gegenüber einer Veränderung der Gesamtladung um 4e (!) demonstriert, wie wenig die involvierten Orbitale von Elektronegativitätsänderungen bei den koordinierenden Atomen verspüren. Dieselbe Aussage vermittelt die ausserordentliche Aehnlichkeit der Spektren analoger Phosphin- und Phosphitkomplexe. (Diese Aehnlichkeit besteht auch bei Gold(I)-Verbindungen |17|).

3.8. Chromophore mit Hydrid-, Alkyl- und Phosphorylidliganden (Spektren 14,15,16,17, Figuren in Ref.7)

Roberts, Mason und Geoffroy publizierten eine umfassende spektroskopische Studie von Hydrid- und Alkylkomplexen des Platin(II) |7|. Sie stellten fest, dass analoge Alkyl- und Hydridkomplexe sehr ähnliche Spektren aufweisen. Die Autoren schreiben die frühen Absorptionen inversen ET-Uebergängen zu, doch nehmen sie, im Gegensatz zu unserer Auffassung, π -Akzeptororbitale an.

In Spektren der Chromophore PtHP_3 , $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$, PtR_4 und $\text{cis-PtR}_2\text{P}_2$ (R=Alkyl oder Phosphorylid) sieht man die drei ersten inversen ET-Banden (A,B,C) isoliert (Spektren 15,16,17, Fig.3 in Ref.7). Die Lage der drei Banden signalisiert, dass H und R noch etwas stärkere σ -Donoren sind als Phosphine und Phosphite.

Der kleine Abstand zwischen den Banden B und C in $\text{cis-PtR}_2\text{P}_2$ (R=Methyl; Fig.3 in Ref.7) erinnert an den Fall von $\text{cis-PtN}_2\text{P}_2$ (Kap.3.2) und

dürfte auch gleich begründet sein: Methyl ist vergleichbar klein wie NH_3 , die Verzerrung der quadratischen Geometrie wird also im Amin- und Methylkomplex ähnlich sein.

Die Spektren der Chromophore trans-PtClHP_2 und trans-PtClRP_2 (Fig.5 in Ref.7) sind wesentlich komplexer Natur. Um den ligandeninternen Uebergang aus $\sigma_{+-}(\text{P})/\pi(\text{Cl})$, der auch bei diesen Chromophoren (welche ja trans-ständige Liganden besitzen) im Messbereich liegen muss, zu identifizieren, untersuchten wir den Komplex $\text{trans-[PtClH(Pcy}_3)_2]$ auch in ammoniakalischer Lösung (Spektrum 14). Chatt, Duncanson und Shaw berichteten schon früher [37] vom Gleichgewicht



Spektrum 14 zeigt, dass die Bande bei 250nm und die Schulter bei 288nm (trans-PtClHP_2) im NH_3 -Komplex deutlich blauverschoben erscheinen. Für inverse ET's erwartet man bei einer N-Cl-Substitution jedoch nur ganz schwache Bandenverlagerungen. Die zwei genannten Absorptionen werden deshalb dem ligandeninternen Uebergang (L) bzw. der ersten LF-Bande (I + II) zugeordnet. Die zwei Banden bei 206nm bzw. 256nm, welche bei der Substitution an Ort und Stelle bleiben, ordnen wir den inversen ET-Uebergängen A bzw. B zu.

Die Möglichkeit, dass eine der Banden im Spektrum von trans-PtClHP_2 dem Normal-ET aus vorwiegend $\sigma(\text{H})$ entsprechen würde, schliesst sich beim Vergleich mit $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$ aus: der Normal-ET aus $\sigma_{+-}(\text{H})$ in $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$ müsste früher erscheinen als in den Monohydriden (wegen der destabilisierenden Ligand-Ligand-Wechselwirkung im Donororbital). $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$ weist aber die erste in Frage kommende intensive Absorption erst bei 221nm auf (die aber, wie nachfolgend gezeigt wird, dem ligandeninternen Uebergang zugeordnet werden muss).

Der Vergleich zwischen PtHP_3 und PtClP_3 sowie zwischen $\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$ und $\text{trans-PtN}_2\text{P}_2$ ermöglicht eine einwandfreie Indizierung der Banden bei 214nm (PtHP_3) bzw. 221nm ($\text{trans-PtH}_2\text{P}_2$) als die ligandeninternen Uebergänge aus $\sigma_{+-}(\text{P})$.

Durch die Zuordnung der ersten LF-Bande bei den Komplexen trans-PtHLP_2 ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NH}_3$) erhalten wir Anhaltspunkte für die Ligandenfeldstärke des Hydridions (über Vergleiche mit Spektren der Teilchen $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ und $\text{trans-PtN}_2\text{P}_2$): H ist demnach in der spektrochemischen Reihe zwischen Cl und N einzuordnen.

Bei den Liganden Cl, N, P, R konnten wir mit Hilfe der VSIP-Werte der koordinierenden Atome abschätzen, wie hoch die virtuellen $(n+1)s$ -LCAO's, nach welchen unserer Ansicht nach die inversen ET-Uebergänge erfolgen, liegen. Dies ist im Fall von H nicht möglich, da für die Bestimmung der VSIP-Werte Ionisierungspotentiale der ersten positiven Oxidationsstufe benötigt werden (Ref.17, p.97). Die Spektren der Hydridkomplexe weisen nicht darauf hin, dass sich die Energie des virtuellen $2s$ -Orbitals des H^- -Liganden von derjenigen der $(n+1)s$ -Orbitale der übrigen koordinierenden Atome stark unterscheiden würde.

4. Zusammenfassung und Diskussion der Resultate

Wir haben Lösungsspektren einer grossen Anzahl von Pt(II)-Chromophoren untersucht und konnten sie konsistent interpretieren.

Einige spektroskopisch wichtige Chromophore waren bislang unbekannt, und es mussten deshalb in einem ausgedehnten präparativen Teil der vorliegenden Arbeit Darstellungswege für Vertreter dieser Chromophore gesucht werden. Als Ergebnis des experimentellen Aufwandes werden hier erstmals Synthesevorschriften für die folgenden Chromophore enthaltende Verbindungen publiziert:

cis-PtN₂P₂, trans-PtN₂P₂, PtN₃P, PtNP₃, trans-PtClNP₂ und trans-PtClN₂P

Der Schwerpunkt des spektroskopischen Teils liegt in der Indizierung der intensiven Banden. Wir konnten zeigen, dass im spektralen Messbereich inverse ET-Uebergänge und ligandeninterne Uebergänge vorkommen. Für das Auftreten normaler ET-Uebergänge haben wir keine Hinweise gefunden.

Inverse ET-Uebergänge kommen in allen untersuchten Spektren vor.

Bis vor kurzem berücksichtigte man für inverse ET's lediglich π -Akzeptororbitale. Es ist zum ersten Mal von Meyer [17] darauf hingewiesen worden, dass in Uebergangsmetallkomplexen die (n+1)s-Orbitale der koordinierenden Atome als Akzeptororbitale für inverse ET-Uebergänge in Frage kommen. Meyer konnte Absorptionsspektren linearer Au(I)-Chromophore nur unter Annahme solcher Uebergänge widerspruchsfrei interpretieren.

Wir haben festgestellt, dass manche reine σ -Donoren (H,R) sogar noch langwelligere inverse ET-Uebergänge hervorrufen als erklärte π -Akzeptoren (P,CN). Dies bestätigt, dass die Annahme eines σ -Akzeptororbitals vernünftig ist.

Die Energie der Akzeptororbitale a_{1g} (Lig.) bzw. e_u (Lig.) (damit sind Linearkombinationen der virtuellen (n+1)s-Atomorbitale gemeint) scheint für Komplexe mit den Liganden Cl,H,N,P,R weitgehend unabhängig von der Art und Anordnung der Liganden zu sein. Die miteinander kombinierenden σ -Orbitale besitzen sehr ähnliche VSIP-Werte und gehen offenbar mit sehr ähnlichen Koeffizienten in die LCAO's ein. Man findet dementsprechend keine Aufspaltung der Uebergänge nach e_u (Lig.) infolge Symmetrierniedrigung.

Für ligandeninterne Uebergänge konnten wir dort Evidenz demonstrieren, wo zwei Phosphinliganden trans-ständig koordinieren. Das Donororbital ist $\sigma_{+-}(P)$, in welches (wo vorhanden) $\pi(Cl)$ einmischt, Akzeptororbital ist die totalsymmetrische Linearkombination der (n+1)s-Orbitale der koordinierenden Atome (γ_1 (Lig.)).

Von den Chromophoren, welche kein trans-ständiges Phosphinpaar enthalten, zeigt lediglich PtCl₄ einen ligandeninternen Uebergang ($|a_{2g}(Cl) \rightarrow e_u(Cl)|$) im Messbereich.

Der Befund eines relativ hochliegenden $\sigma_{+-}(P)$ -Orbitals zeigt, dass in der Pt-P-Bindung die Wechselwirkung mit $6p_{x,y}(Pt)$ nicht sehr stark involviert sein kann, denn eine solche Wechselwirkung würde $\sigma_{+-}(P)$ massiv senken.

Wir haben, abgesehen von den LF-Spektren, keine Banden vorwiegend spinverbotenen Uebergängen zuordnen können und sehen auch keine Bandenaufspaltungen, als deren Ursprung sich die Spin-Bahn-Kopplung vermuten liesse. Alle beobachteten Banden sind zu breit und zu intensiv, als dass sie einzelnen (J, M_J) -Komponenten zugeschrieben werden könnten. Insbesondere zeigen unsere Spektrenreihen, dass Bande A*, welche manchmal dem vorwiegend spinverbotenen Analogon der Bande B* zugeordnet wird (z.B. in Ref.19), in manchen Chromophoren viel zu intensiv für eine solche Indizierung ist. Wir sehen keinen Grund, warum die Spin-Bahn-Kopplung im angeregten Zustand analoger Elektronenübergänge von Komplex zu Komplex so stark variieren sollte.

Die Verschiebungen der LF- und der inversen ET-Banden lassen bezweifeln, dass in den phosphinhaltigen Chromophoren ein π -Rückbindungsmechanismus an der Pt-P-Bindung massgeblich beteiligt ist.

Wir sehen auch keine Hinweise auf ein tiefliegendes leeres $\pi(P)$ -Orbital, nach welchem im Messbereich inverse ET-Uebergänge stattfinden würden.

Die Signifikanz der π -Rückbindung in Phosphinkomplexen, insbesondere in denjenigen des Platins, ist schon von verschiedenen Autoren in Frage gestellt worden [38-42]. Es wurden Argumente dafür gebracht, dass die Pt-P-Bindung weitgehend auf einem σ -Mechanismus beruht. Die Auswirkungen der Substituenten am koordinierenden P-Atom auf die Pt-P-Bindung (der Pt-P-Abstand ist in Phosphitkomplexen kürzer als in analogen Phosphinkomplexen, die Bindung aber vermutlich schwächer; die Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J_{Pt,P}$ ist in Phosphiten bedeutend grösser) werden in Ref.38-41 nicht auf π -Rückbindungseffekte (wie üblicherweise), sondern auf unterschiedliche Hybridisierungsgrade am P-Atom sowie auf die Kontraktion der P-Orbitale infolge der elektronegativen O-Atome (Phosphite) zurückgeführt.

Unsere Befunde sprechen ebenfalls für einen reinen σ -Mechanismus bei der Koordinationsbindung zum Pt(II)-Ion. Wir konnten keine rückbindungsbedingte Stabilisierungen der d- π -Orbitale des Zentralions feststellen. Das Auswechseln von Liganden bewirkt bei der 5d(Pt)-Unterschiede offenbar lediglich eine deutliche energetische Verschiebung des stark antibindenden Orbitals $d_{x^2-y^2}$.

Der zweite (und vermutlich wichtigere) Anteil der σ -Bindung geht auf die Wechselwirkung mit 6s(Pt) zurück. Die Elektronen der Liganden-"lone pairs" werden also teilweise auf $5d_{x^2-y^2}(Pt)$, teilweise auf 6s(Pt) delokalisiert. Die resultierende Partialladung am Pt-Atom bewirkt dann eine stärkere oder schwächere Anhebung aller 5d(Pt)-Orbitale. Diese Anhebung schlägt sich in einer stärkeren oder schwächeren Rotverschiebung der inversen ET-Banden nieder.

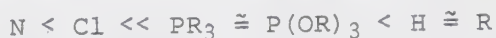
Nach der Grösse der Ligandenfeldaufspaltung ordnen sich die von uns verwendeten Liganden in die spektrochemische Reihe:



im Gegensatz zur üblichen Darstellung, welche das Hydrid und das Alkyl hinter Amine einordnet.

* Für Bandenbezeichnungen vgl.p.35

Betrachtet man die relative Rotverschiebung der inversen ET-Banden als Mass für die von den Liganden aufs Zentralion verschobene Ladung, so lassen sich mit Hilfe der UV-Spektren die Liganden nach ihren Donoreigenschaften (bezüglich Pt(II)) einstufen:



Interessant ist, dass Phosphite, welche sich in den Spektren als mit den Phosphinen vergleichbare Donoren präsentieren, merklich grössere LF-Aufspaltungen als die letzteren bewirken. Man erklärte es bisher mit der stärkeren π -Rückbindung [18]. Nach unserer Ansicht liegt die Ursache darin, dass wegen der positiveren Partialladung am P-Atom das "lone pair"-Orbital schrumpft, wodurch die Ueberlappung mit $5d_{x^2-y^2}(Pt)$ besser und die mit $6s(Pt)$ schlechter wird. Die "lone pair"-Elektronen werden also weniger auf $6s$ und mehr auf $5d_{x^2-y^2}$ delokalisiert. Es resultiert ein höher liegendes $5d_{x^2-y^2}(Pt)$ -Orbital.

Wir schreiben also die Blauverschiebung des LF-Uebergangs aus d_{xy} (vgl. Ref. 18; die dort diskutierte Bande entspricht Nr. III in Tab. 5.1) in Phosphitkomplexen gegenüber analogen Phosphinchromophoren nicht der Senkung des Donororbitals durch verstärkte π -Rückbindung zu, sondern einer stärkeren Anhebung des Akzeptororbitals.

Die Aufspaltung der besetzten $5d(Pt)$ -Orbitale variiert nach unserer Meinung innerhalb der Gesamtheit der diskutierten Pt(II)-Chromophore nur geringfügig; man kann das von Vanquickenborne und Ceulemans [1] für $[PtCl_4]^{2-}$ ermittelte Aufspaltungsmuster (Fig. 1.1, Variante I), das ein tiefliegendes $5d_{z^2}(Pt)$ -Orbital beinhaltet (und im Einklang mit unserer Indizierung der inversen ET-Banden ist), in guter Näherung auch für Komplexe mit N-, P-, H-, und R-Liganden verwenden.

Aufgrund unserer Resultate teilen wir die Auffassung von Venanzi [42], dass die gängige Vorstellung eines synergischen Bindungsmechanismus mit σ -Donor/ π -Akzeptorbindung bei Platinphosphinen und -phosphiten in keiner Weise als gesichert betrachtet werden darf.

Kommt die π -Rückbindung vielleicht erst bei Koordination an Metallatome in ausserordentlich niedrigen Oxidationsstufen zur Geltung?

5. Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren sind mit dem Gerät "Beckman DK 2A" und dem Tieftemperaturzusatz LC-1-110 der Firma Air Products aufgenommen worden. Die Küvettendicke war 1cm (LF-Spektrum) bzw. 0,1cm (intensiver Teil).

Die hier wiedergegebenen Spektren sind keine Abzeichnungen, sondern Fotodrucke der Originalspektren.

In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind Wellenzahlen (kK) und Extinktionskoeffizienten (l/M.cm) der Absorptionsbanden verzeichnet. Der Index s bedeutet "Schulter". Daten ohne Temperaturangabe sind bei Zimmertemperatur gemessen worden. Bei Tieftemperaturmessungen ist beim ϵ -Wert eine Korrektur von 20% für die Volumenkontraktion vorgenommen worden [43].

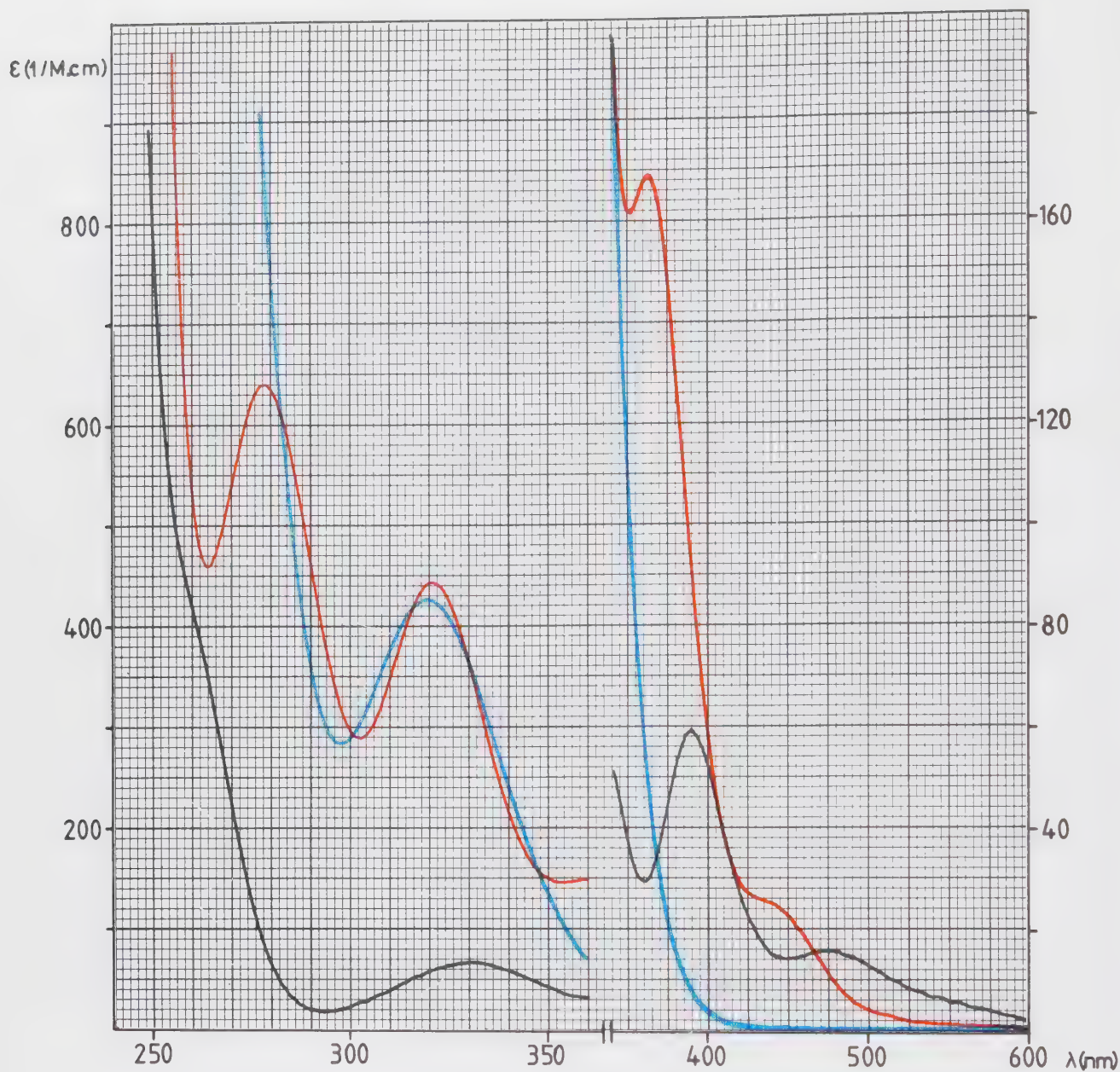
Bezeichnung der Banden

Tab.5.1:	I	vorwiegend spinverbotene LF-Banden
	II	
	III	
	IV	
		vorwiegend spinerlaubte LF-Banden
	$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	
	$d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	

Tab.5.2:	A	$d_{xz,yz}(Pt) \rightarrow a_{1g}^*(Lig.)$
	B	$d_{xz,yz}(Pt) \rightarrow e_u^*(Lig.)$ (darunter wahrscheinlich $d_{xy}(Pt) \rightarrow a_{1g}^*(Lig.)$)
	C	$d_{xy}(Pt) \rightarrow e_u^*(Lig.)$
	L	$\sigma_{+-}(P)/\pi(Cl) \rightarrow a_{1g}^*(Lig.)$

Für Abkürzungen vgl. p.84.

* Darstellung in D_{4h}

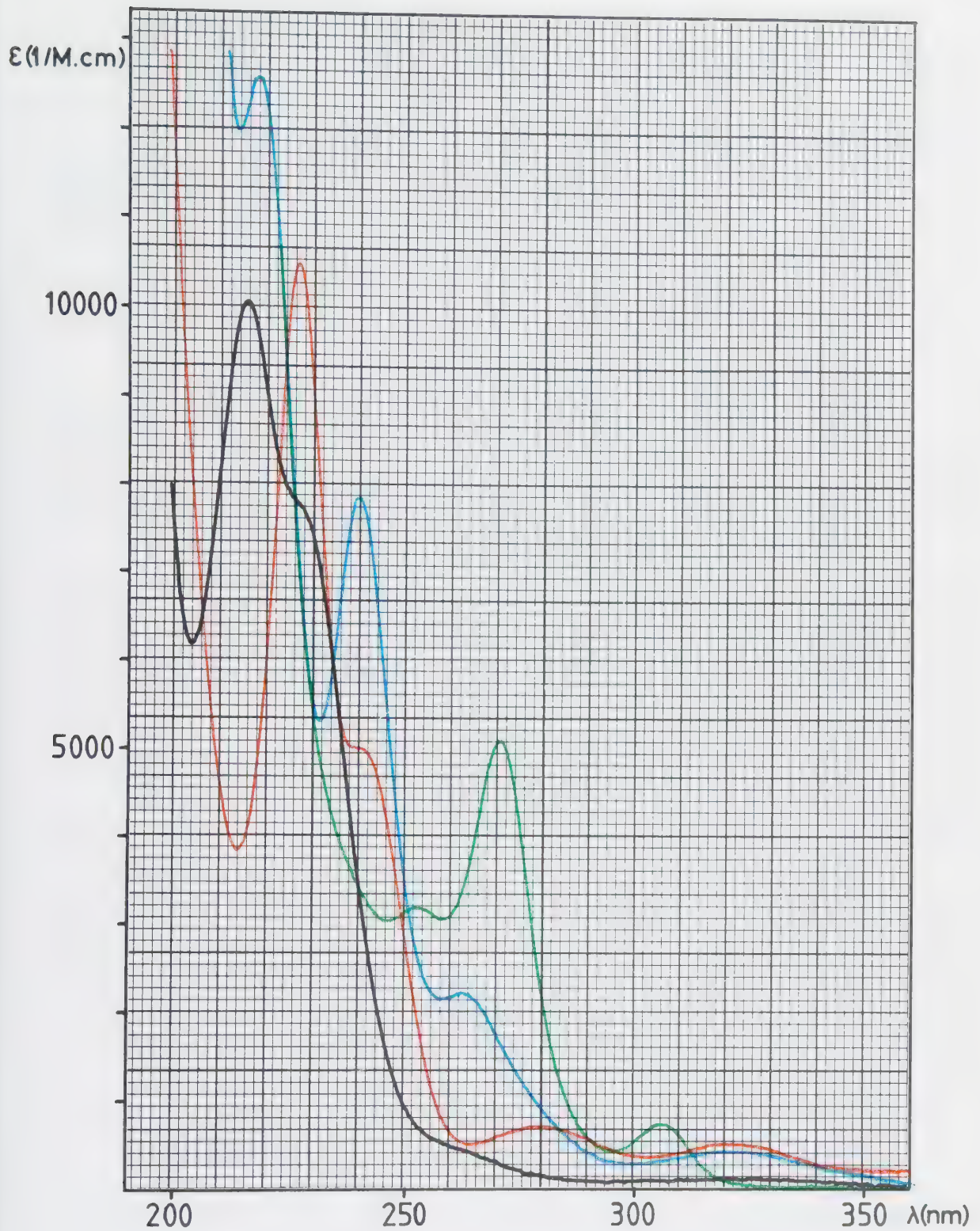


Spektrum 1a

schwarz: $K_2[PtCl_4]$, LM = 0,1M HCl in Wasser

rot: $TEA[PtCl_3(Pbu_3)]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol

blau: $cis-[PtCl_2(Pet_3)_2]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol



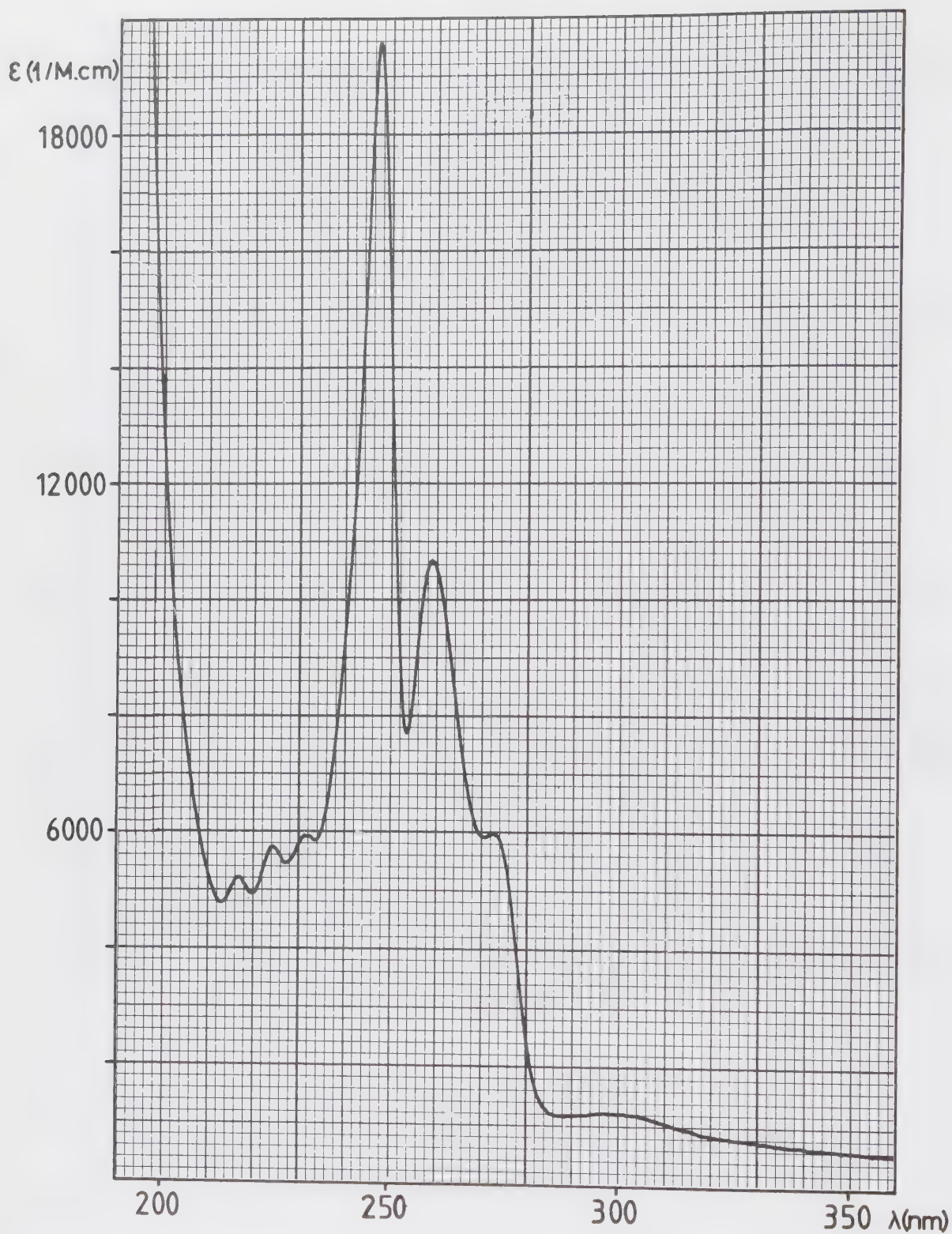
Spektrum 1b

schwarz: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, LM = 0,1M HCl in Wasser

rot: $\text{TEA}[\text{PtCl}_3(\text{Pbu}_3)]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol

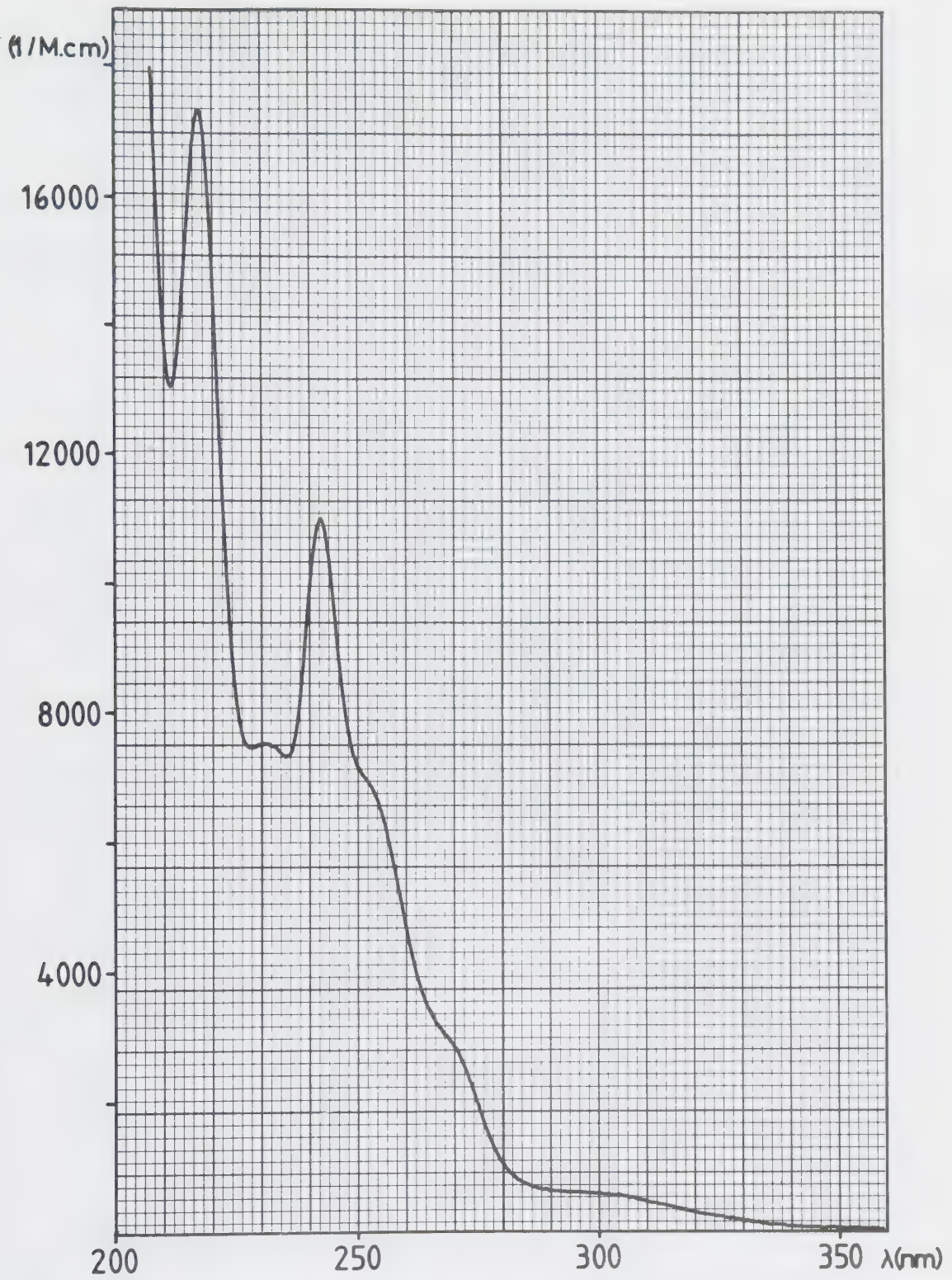
blau: $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Pet}_3)_2]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol

grün: $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2](\text{ClO}_4)_2$, LM = Ethanol



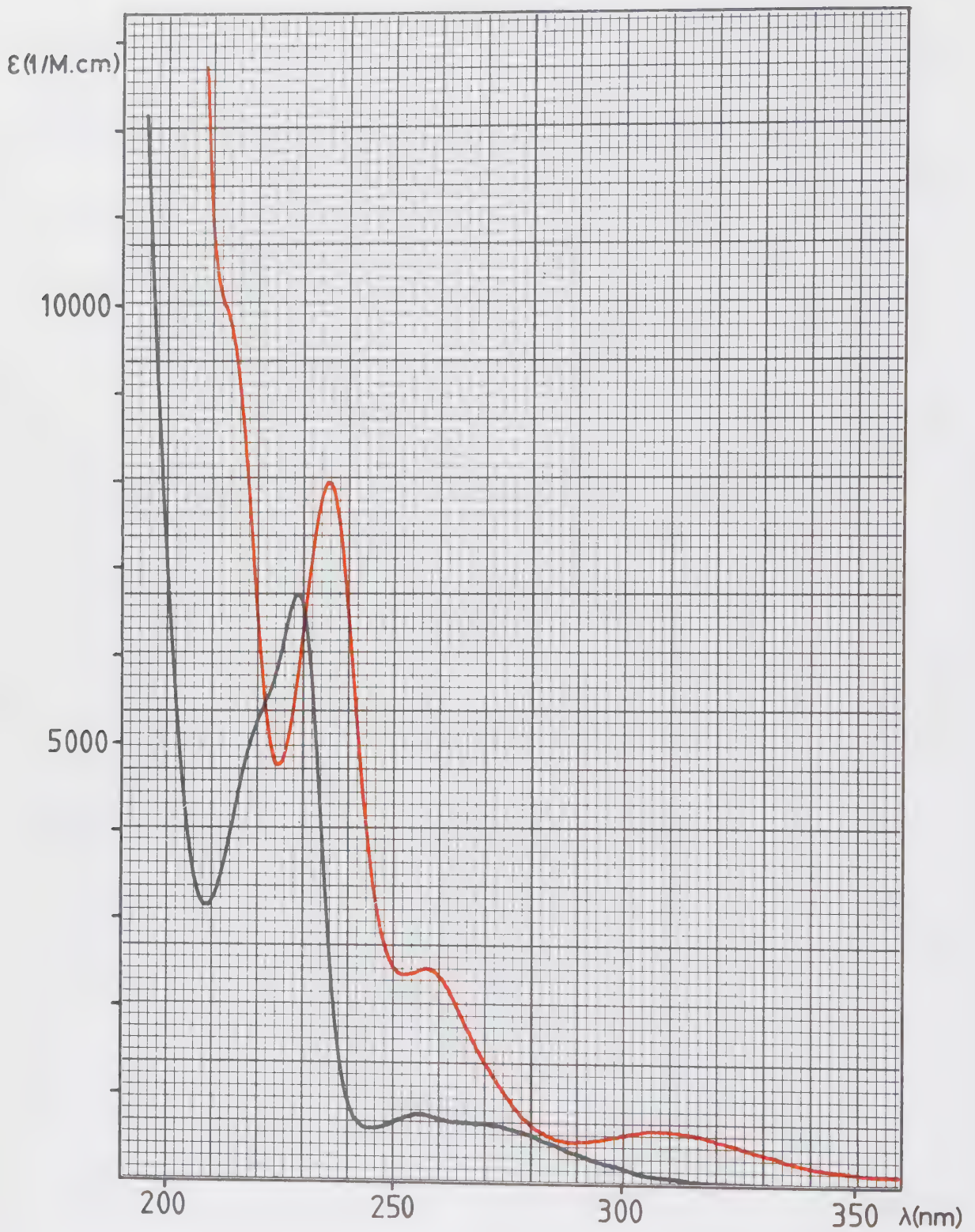
Spektrum 2

$\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{Pet}_3)_2]$, LM = 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3. T = 77K



Spektrum 3

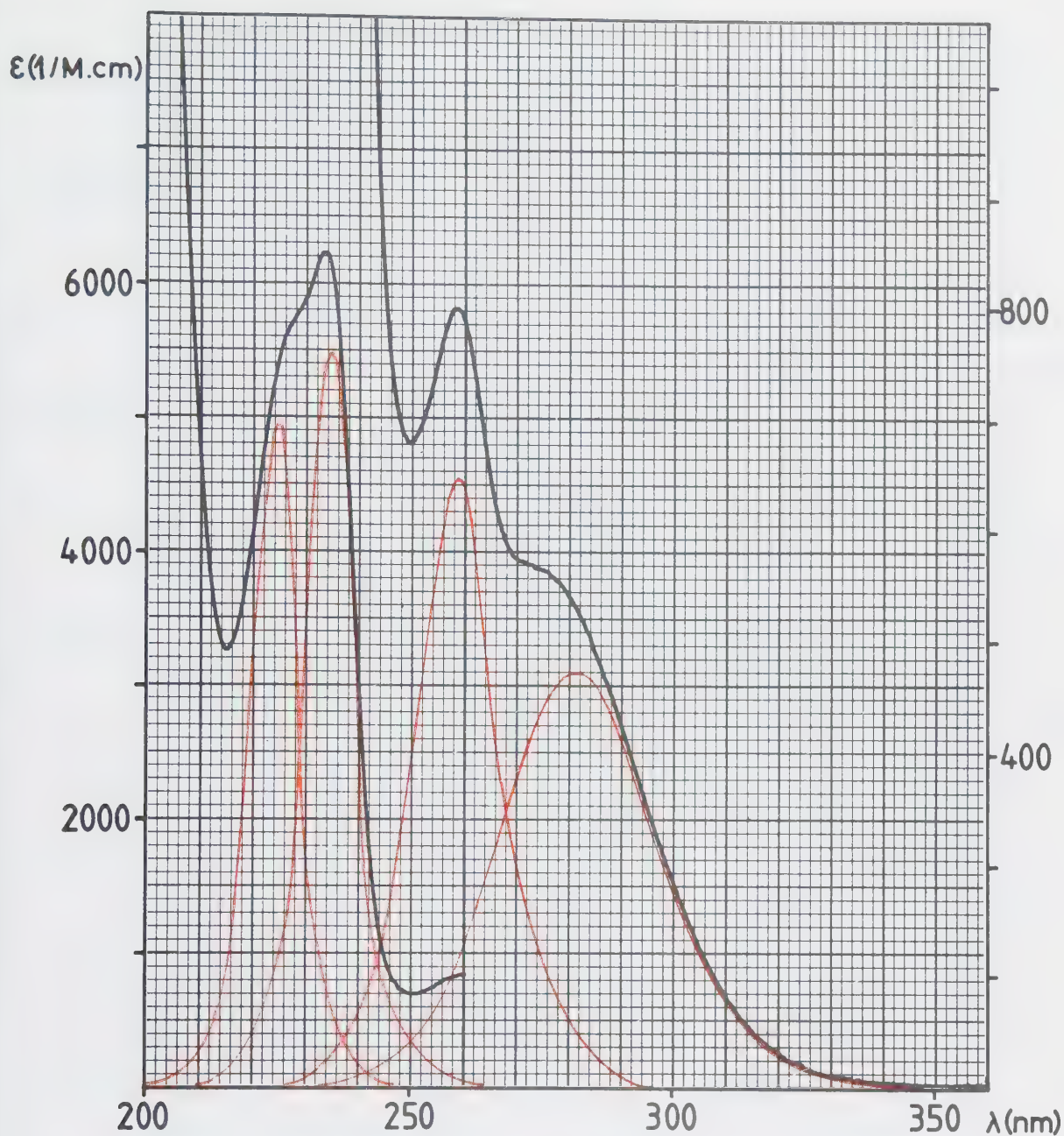
$[\text{PtCl}(\text{Pet}_3)_3]\text{ClO}_4$ in Ethanol (95%). T = 77K



Spektrum 4

schwarz: $[Pt(DAP)(Pme_3)_2]Cl_2$, LM = Wasser

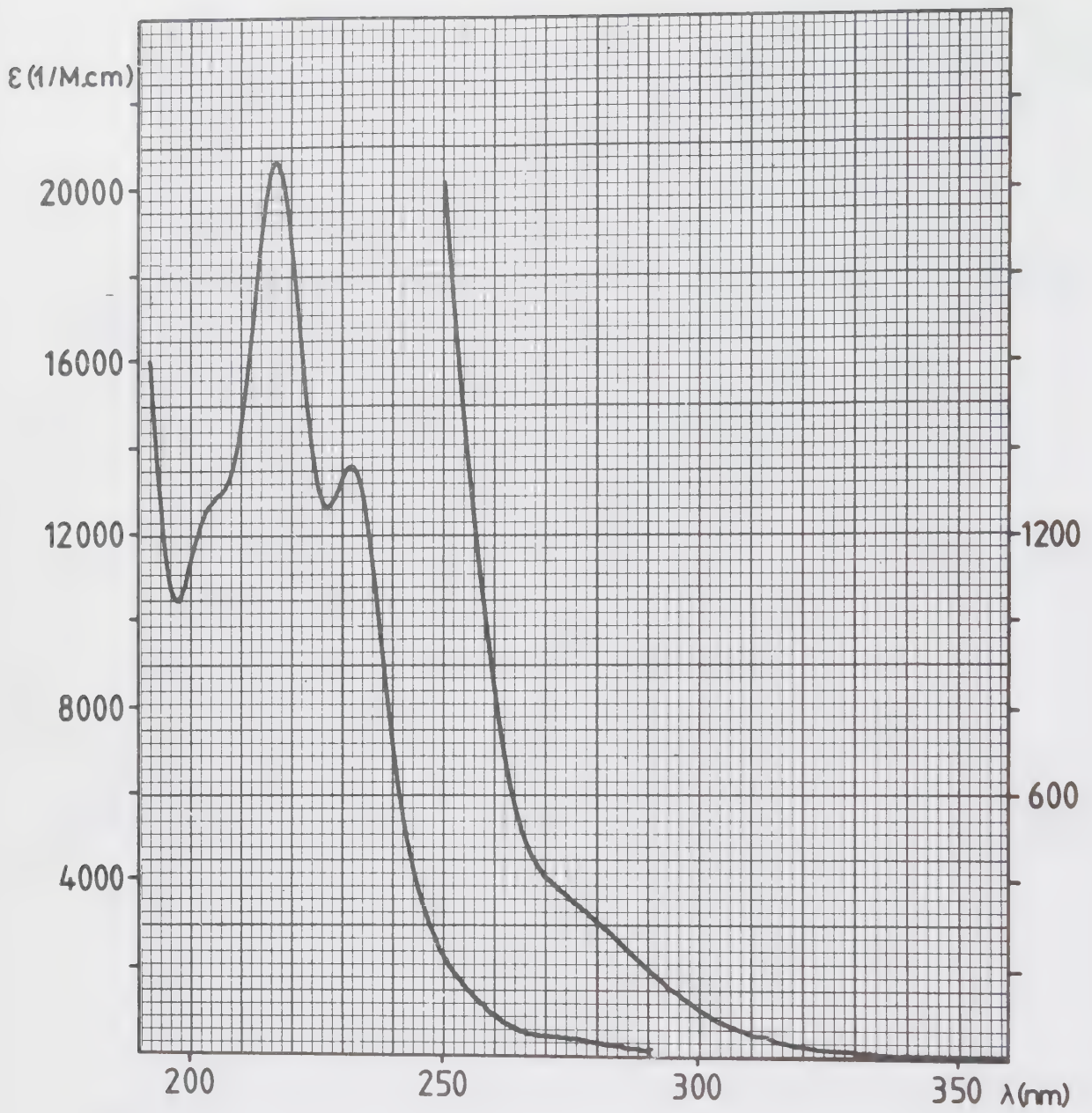
rot: $cis-[PtCl_2(Pme_3)_2]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol



Spektrum 5

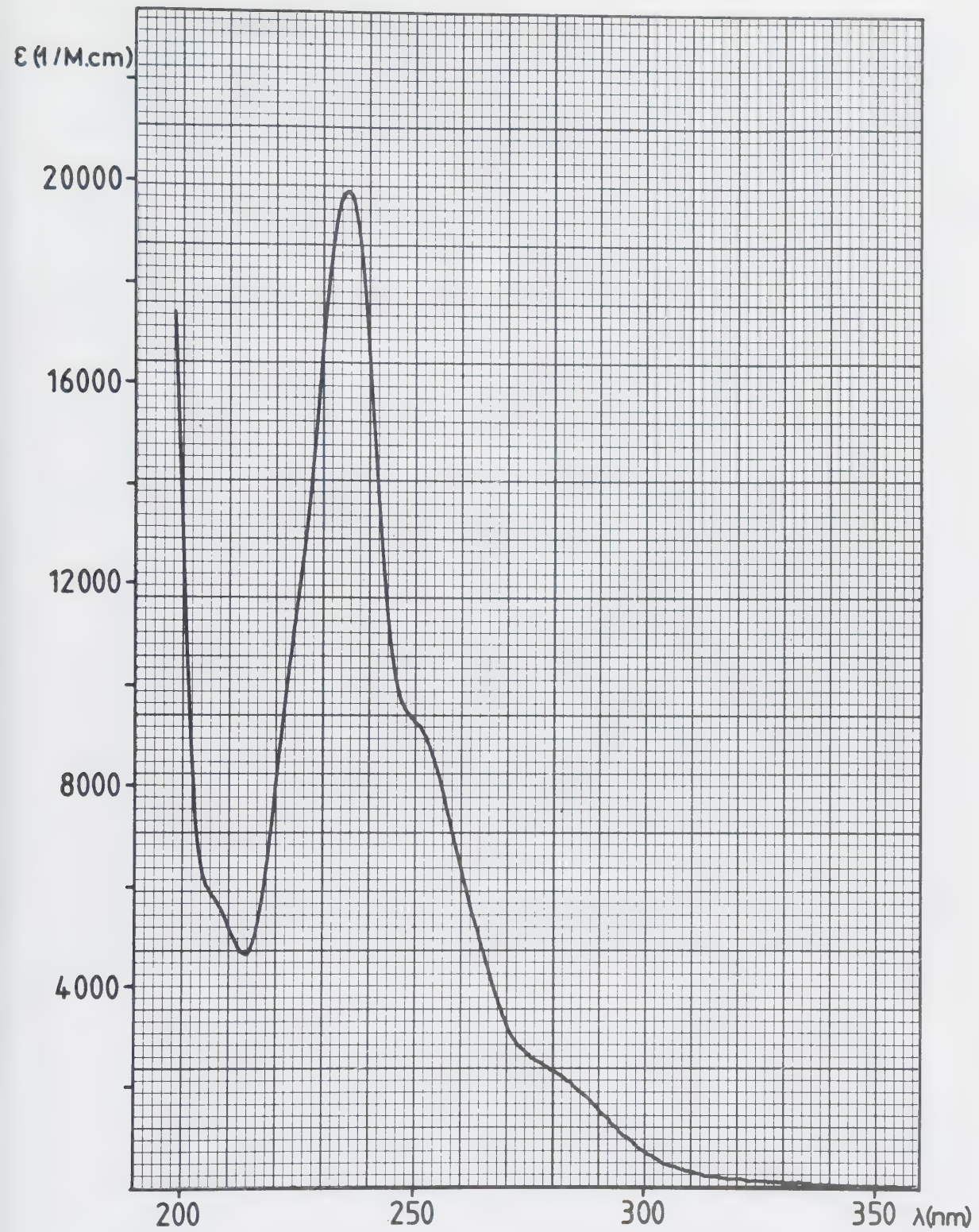
schwarz: $[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2$ in Wasser

rot: Kurvenanalyse. Die Banden wurden als Gauss-Kurven angenähert, welche in der Nähe der x-Achse (λ -Achse) korrigiert wurden nach dem Kurvenverlauf der langwelligen Seite der 305nm-Bande im Spektrum von $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2](\text{ClO}_4)_2$. (Das Vergleichsspektrum von $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2](\text{ClO}_4)_2$ ist bei 108K aufgenommen worden, $7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in Methanol/Wasser 9:1, Schichtdicke 1cm.)



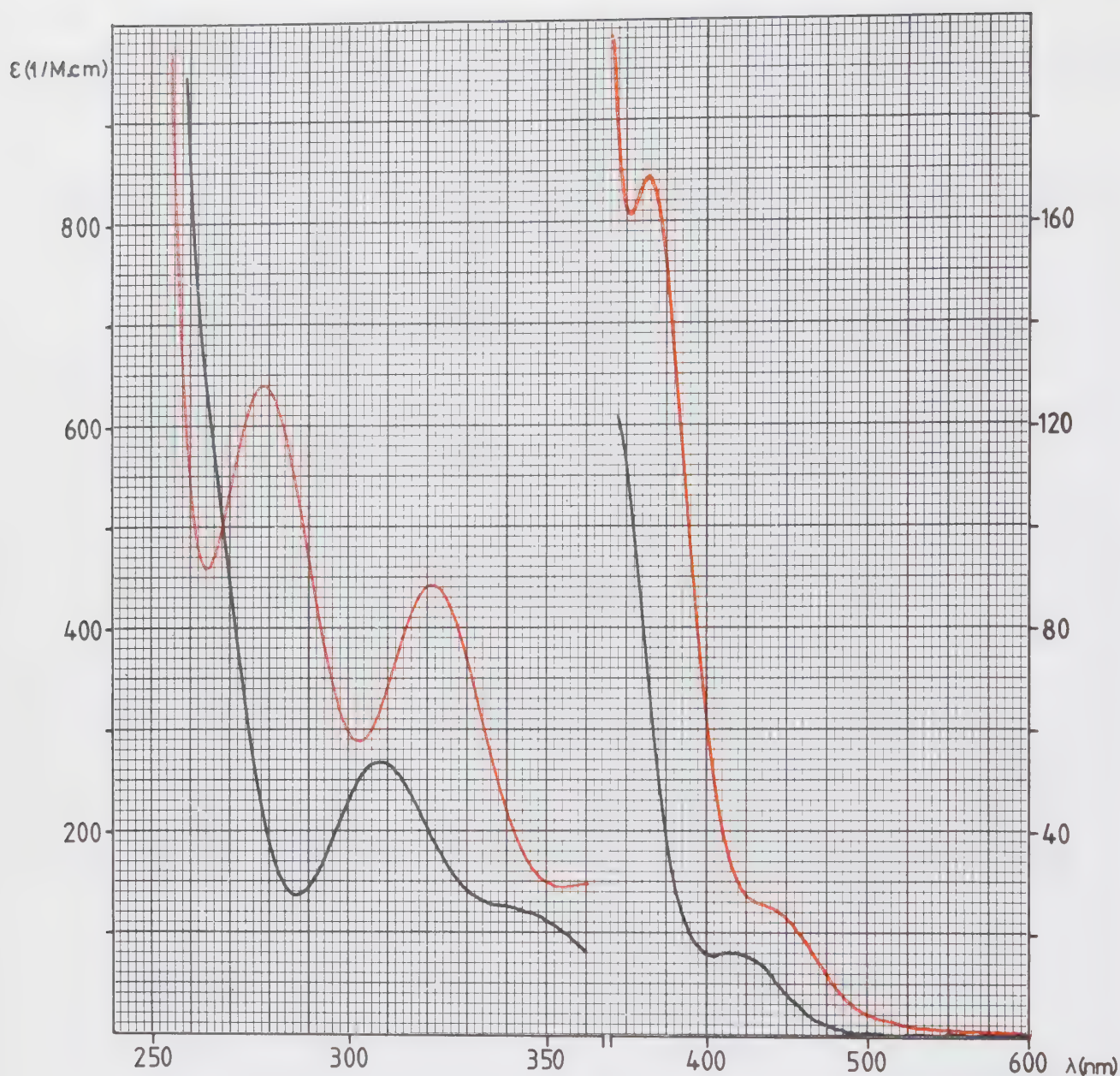
Spektrum 6

$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Pprop}_3)_2]\text{F}_2$ in Wasser



Spektrum 7

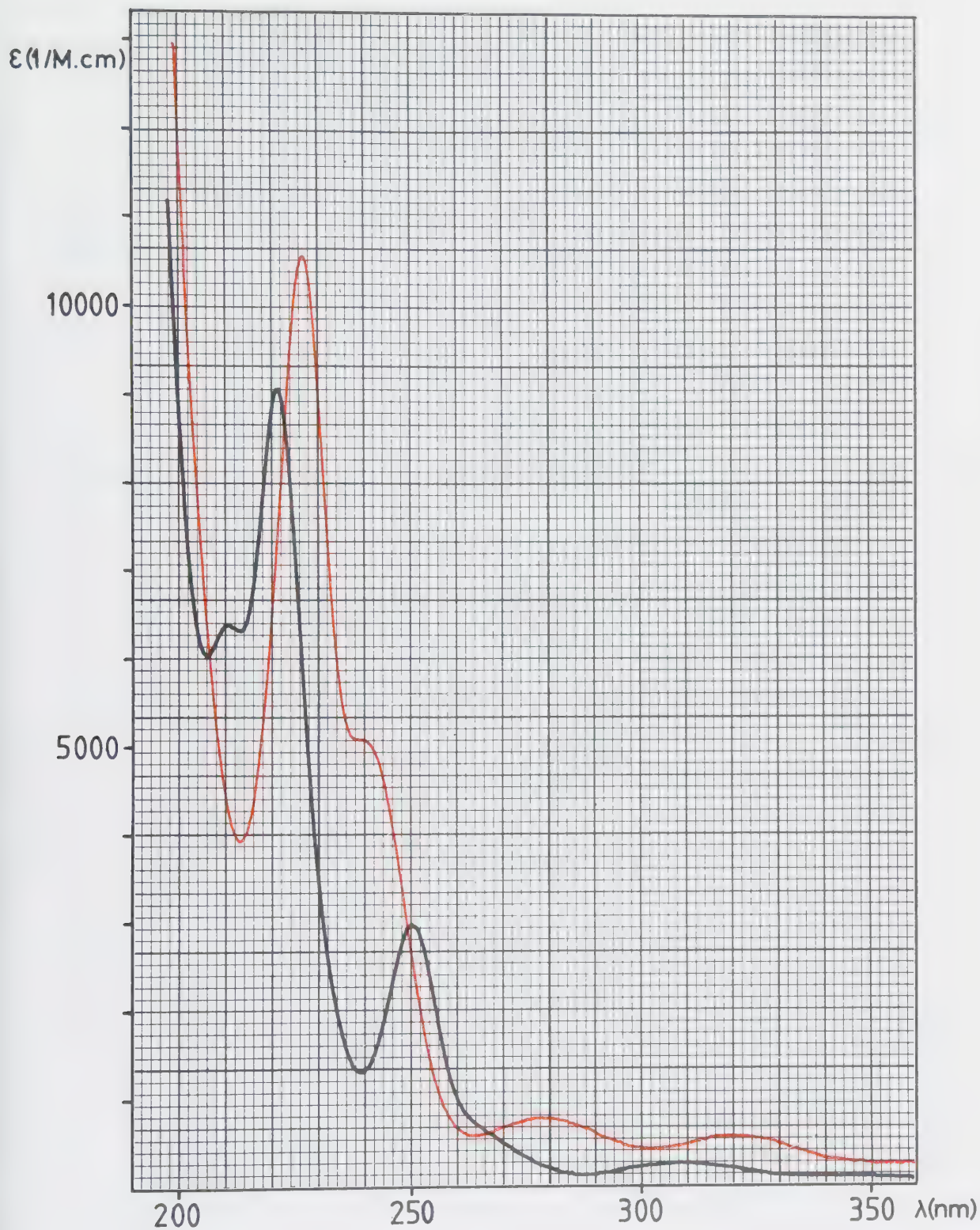
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{Pisoprop}_3)_2]\text{SbF}_6$ in Ethanol



Spektrum 8a

schwarz: $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{Pbu}_3)]$, LM = Cyclohexan

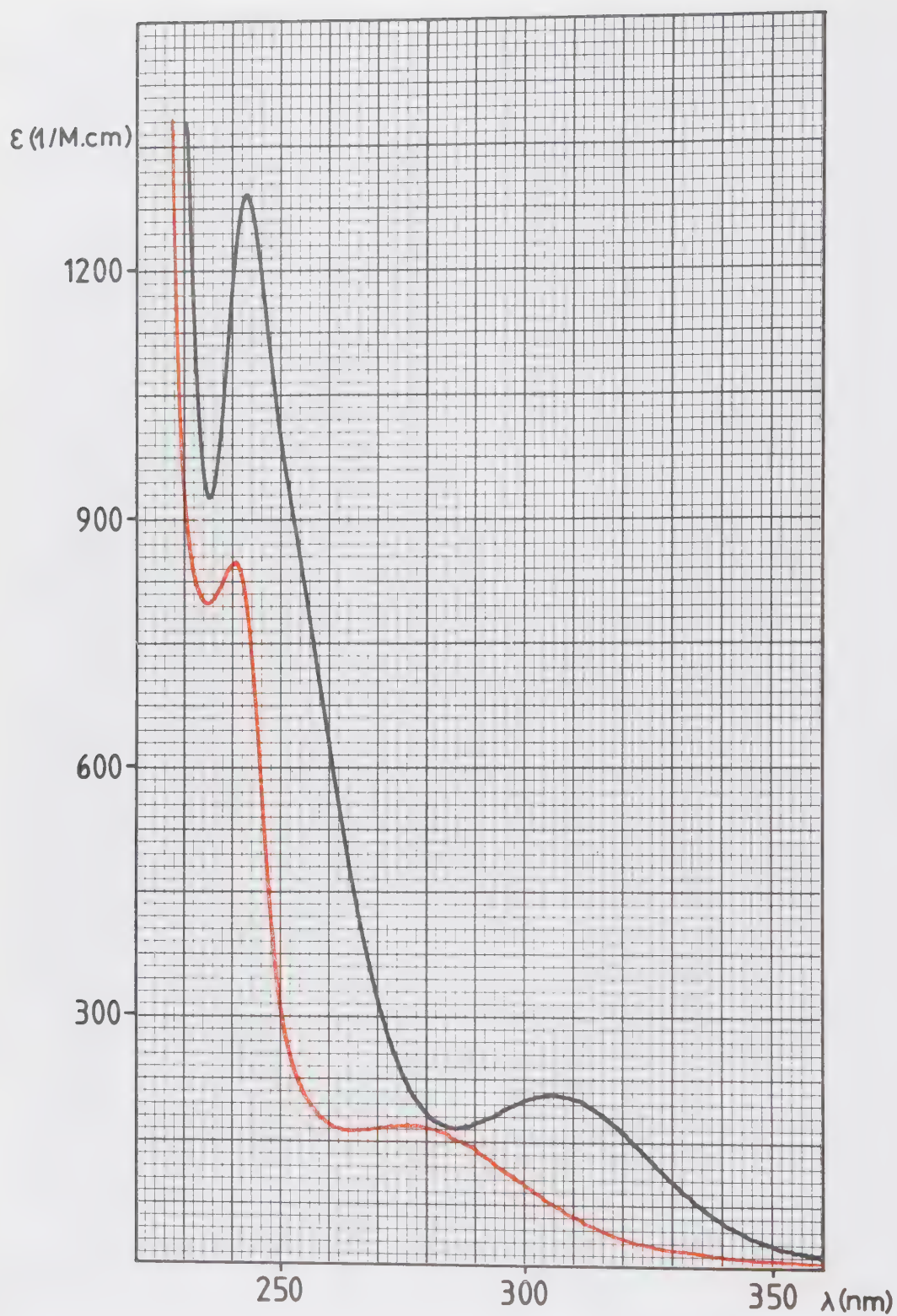
rot: $\text{TEA}[\text{PtCl}_3(\text{Pbu}_3)]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol



Spektrum 8b

schwarz: $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{Pbu}_3)]$, LM = Cyclohexan

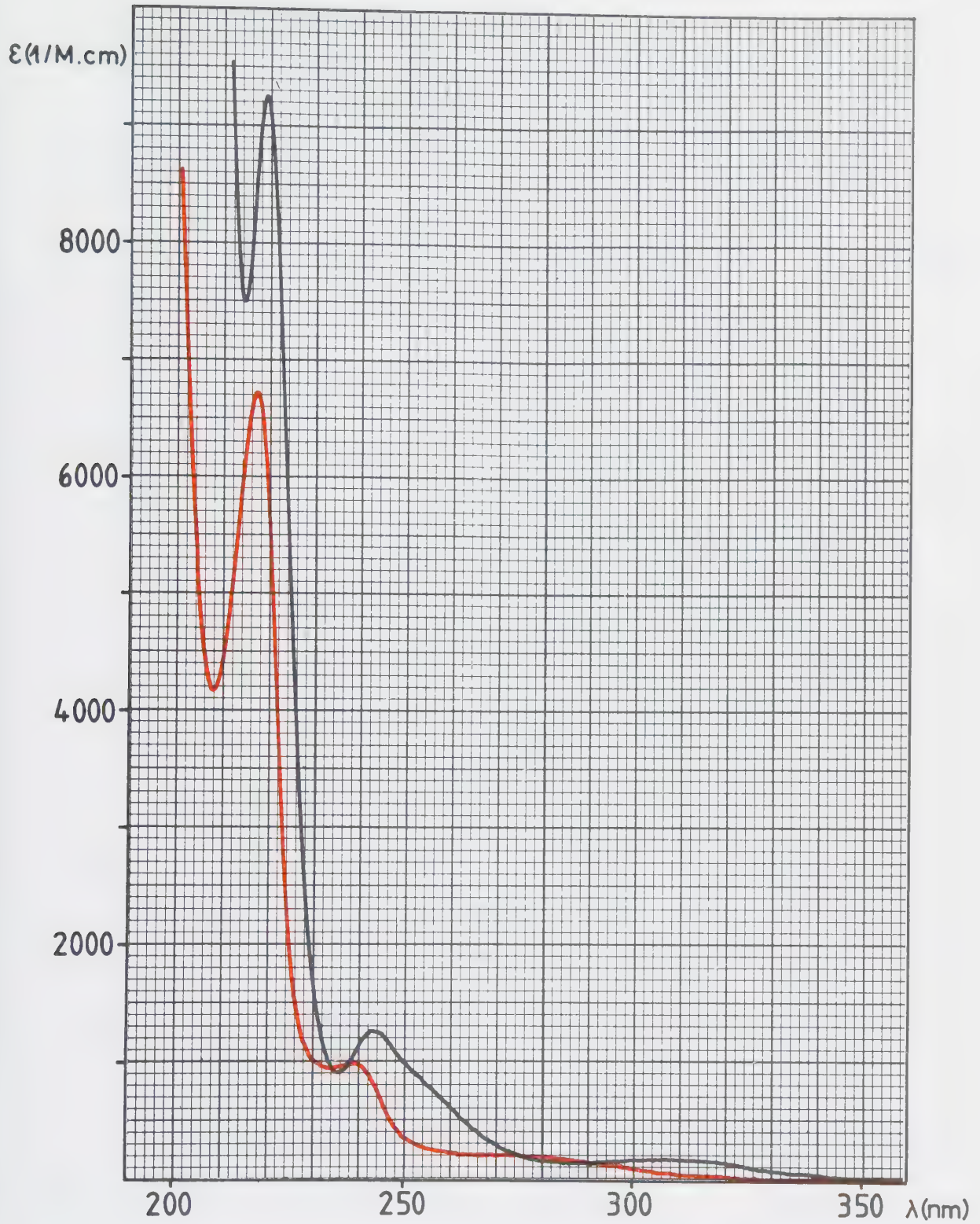
rot: $\text{TEA}[\text{PtCl}_3(\text{Pbu}_3)]$, LM = 0,1M HCl in Ethanol



Spektrum 9a

schwarz: $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{Pcy}_3)]\text{Cl}$ in Ethanol

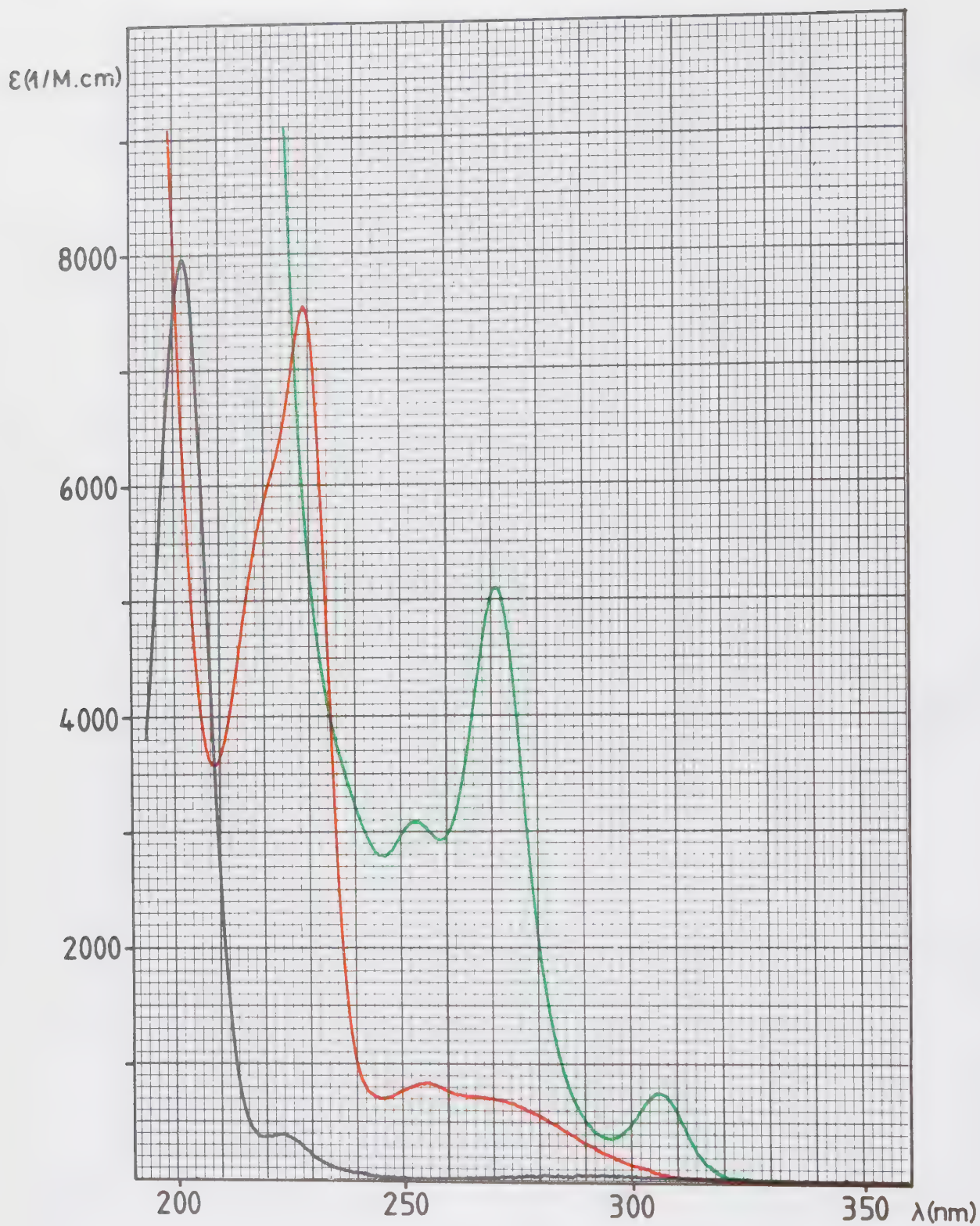
rot: $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{Pisoprop}_3)]\text{Cl}_2$ in Wasser



Spektrum 9b

schwarz: $trans-[PtCl(NH_3)_2(Pcy_3)]Cl$ in Ethanol

rot: $[Pt(en)(NH_3)(Pisoprop_3)]Cl_2$ in Wasser



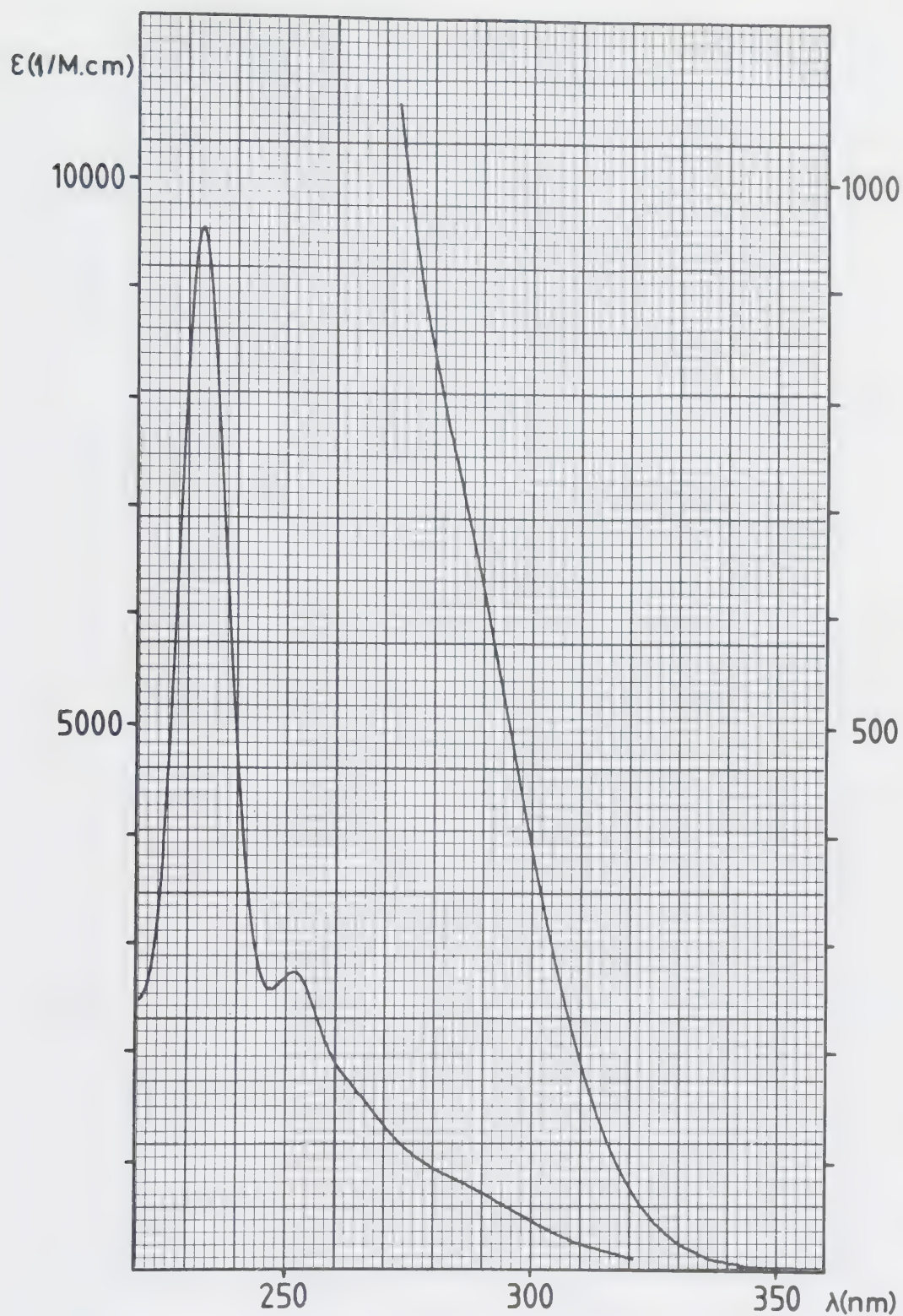
Spektrum 10

schwarz: $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$

rot: $[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pme}_3)_2]\text{Cl}_2$

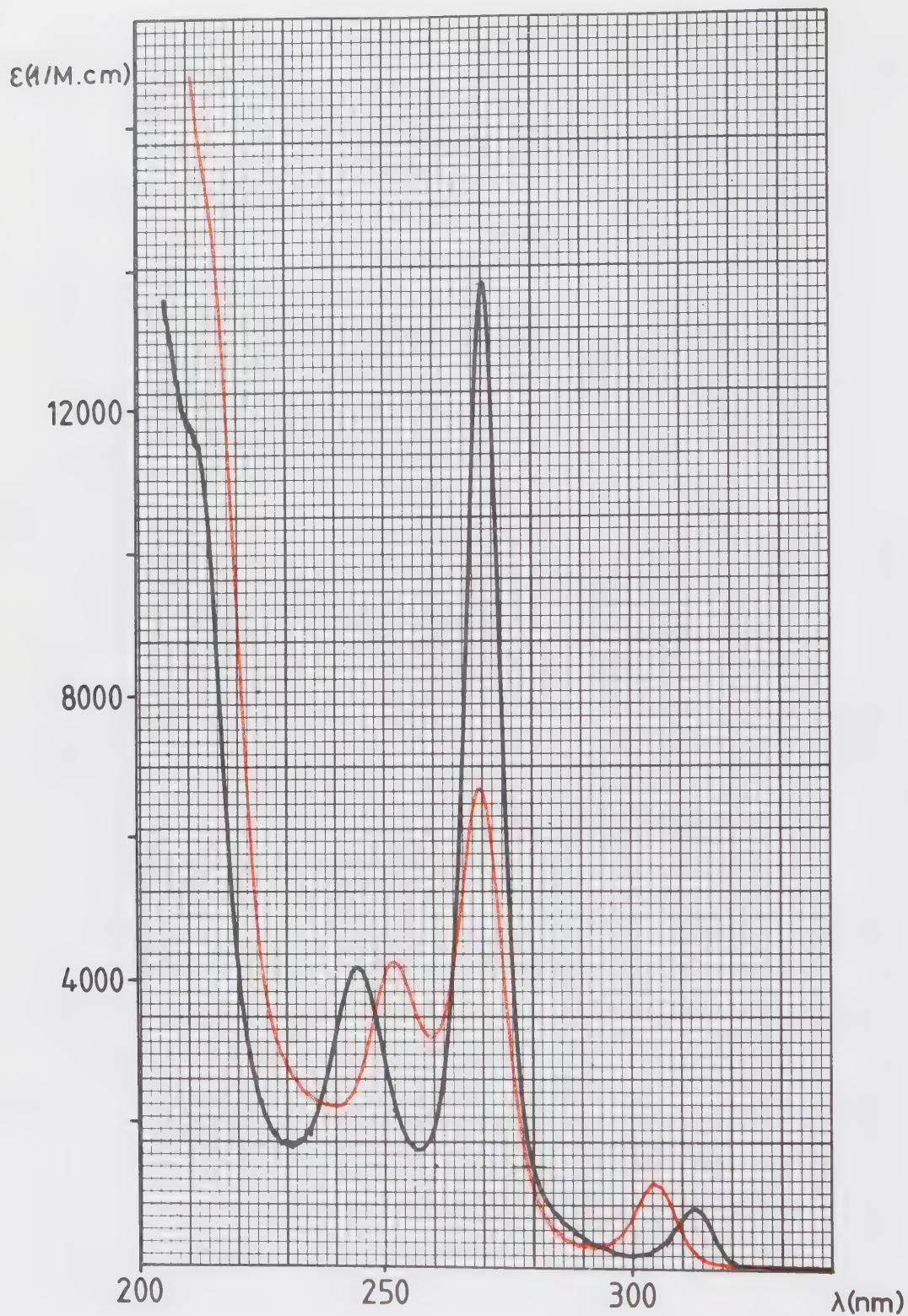
grün: $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2](\text{ClO}_4)_2$

LM = Wasser



Spektrum 11

$\text{cis-[PtCl}_2(\text{ETPB})_2\text{]}$ in Dichlormethan



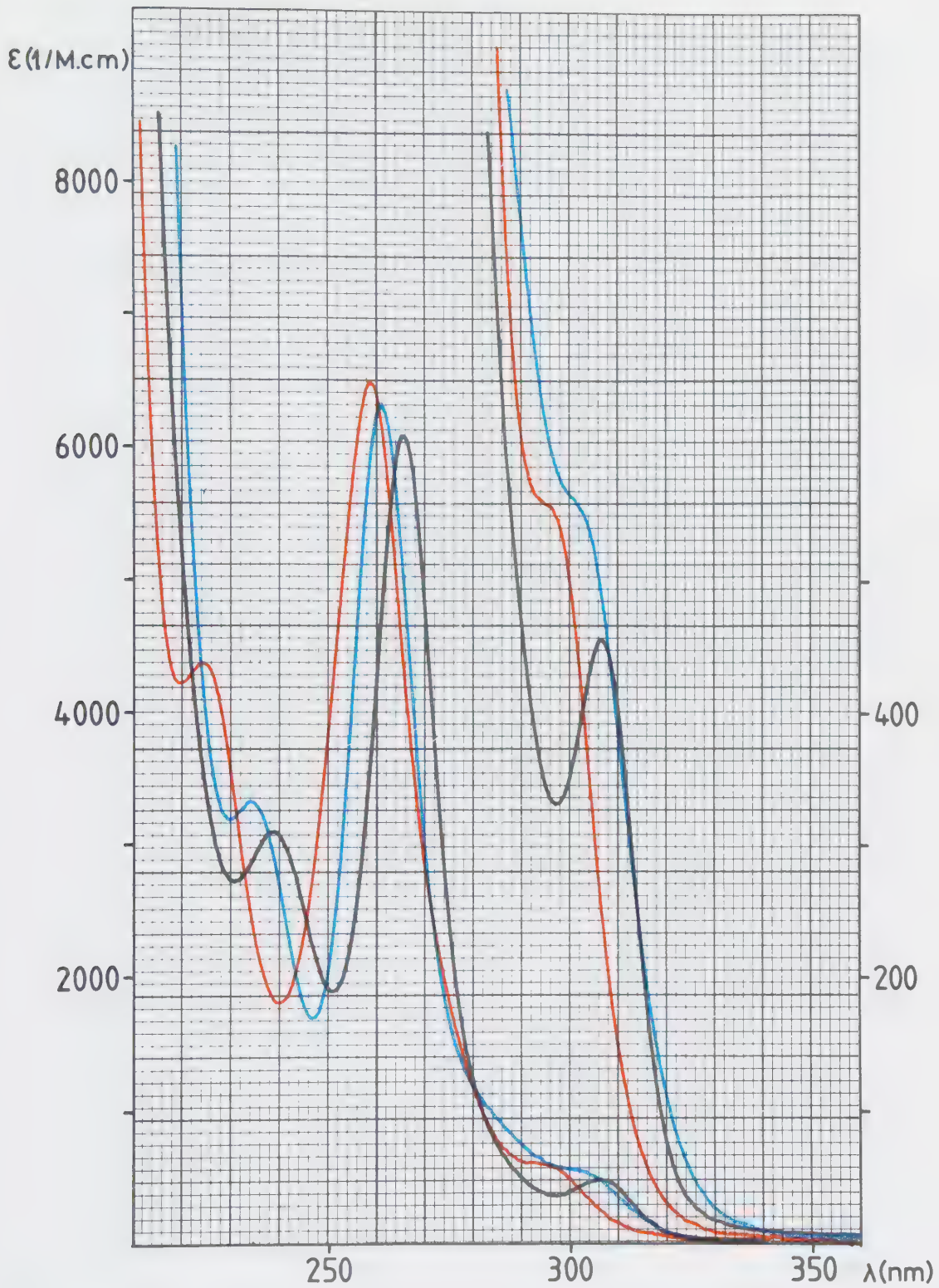
Spektrum 12

schwarz: $[Pt\{OP(Ome)_2\}_2\{(HO)P(Ome)_2\}_2]$

LM = Ether/2,2-Dimethylbutan/Pentan 22:8:3. T = 77K

rot: $[Pt(DEPE)_2](ClO_4)_2$

LM = Methanol/Wasser 9:1. T = 77K

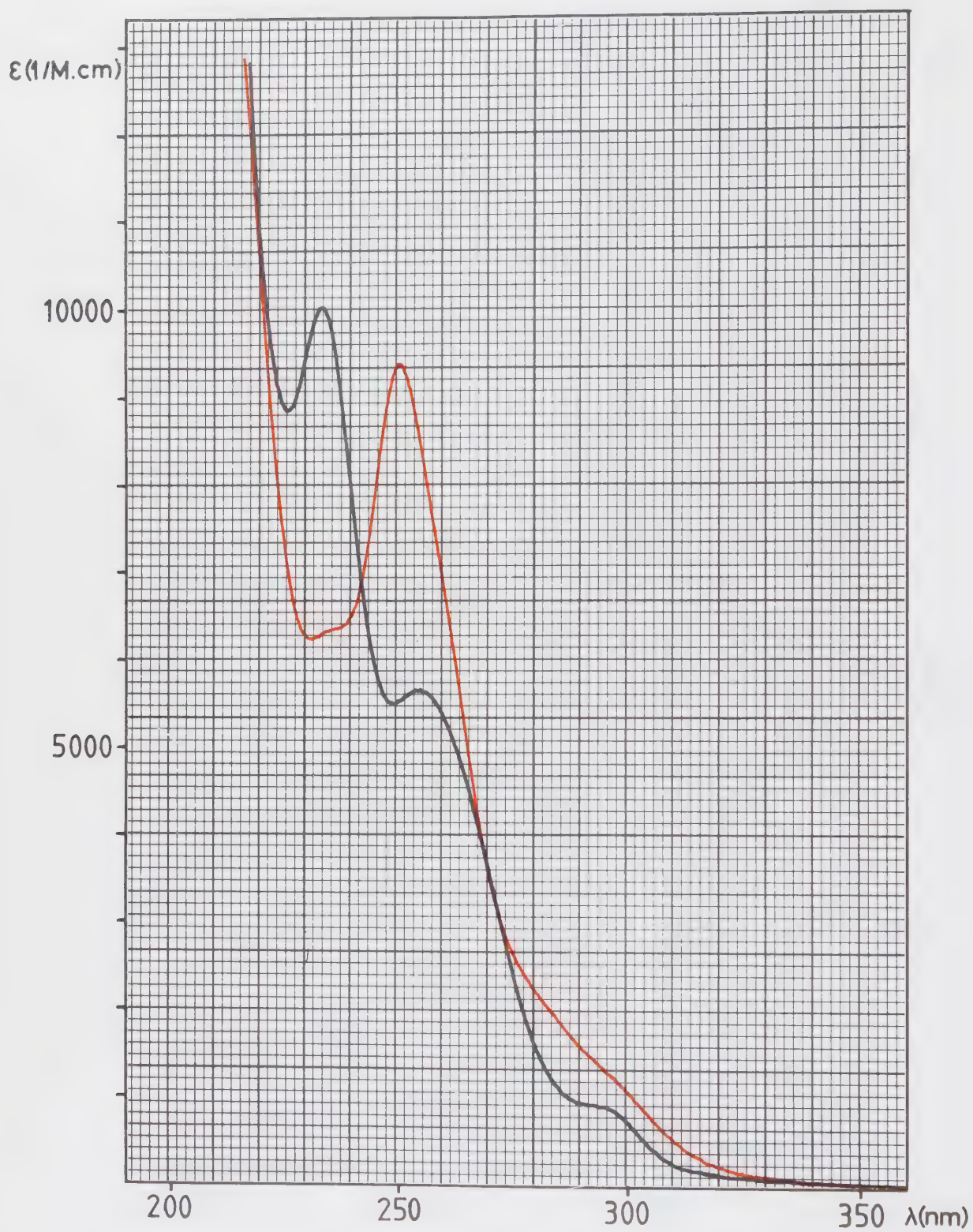


Spektrum 13

schwarz: $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_2\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_2]$, LM = 0,1M HClO_4
in Wasser

blau: $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_4]^{2-}$, LM = 0,1M NaOH in Wasser

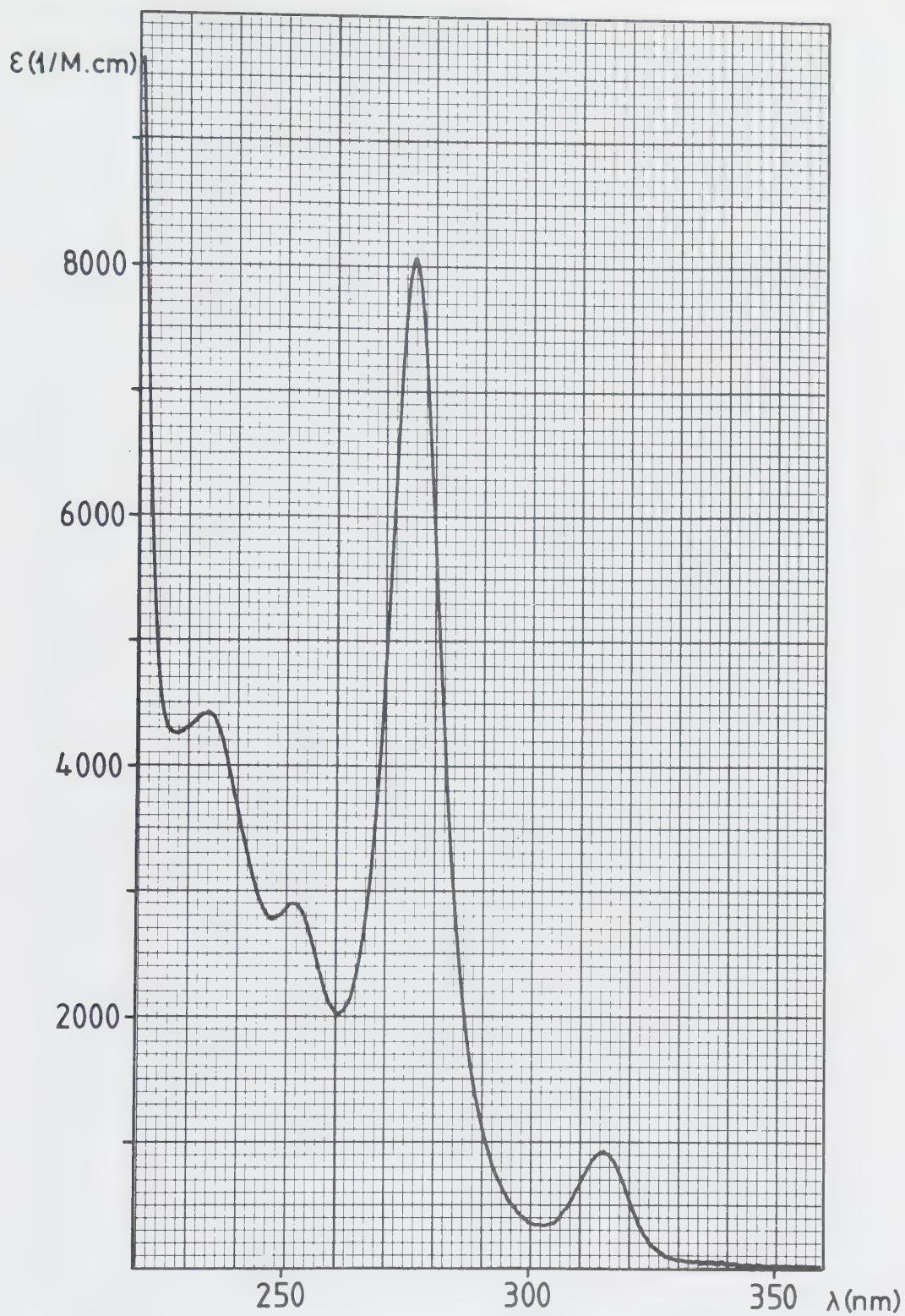
rot: $[\text{Pt}\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_4]^{2+}$, LM = 10M HClO_4 in Wasser



Spektrum 14

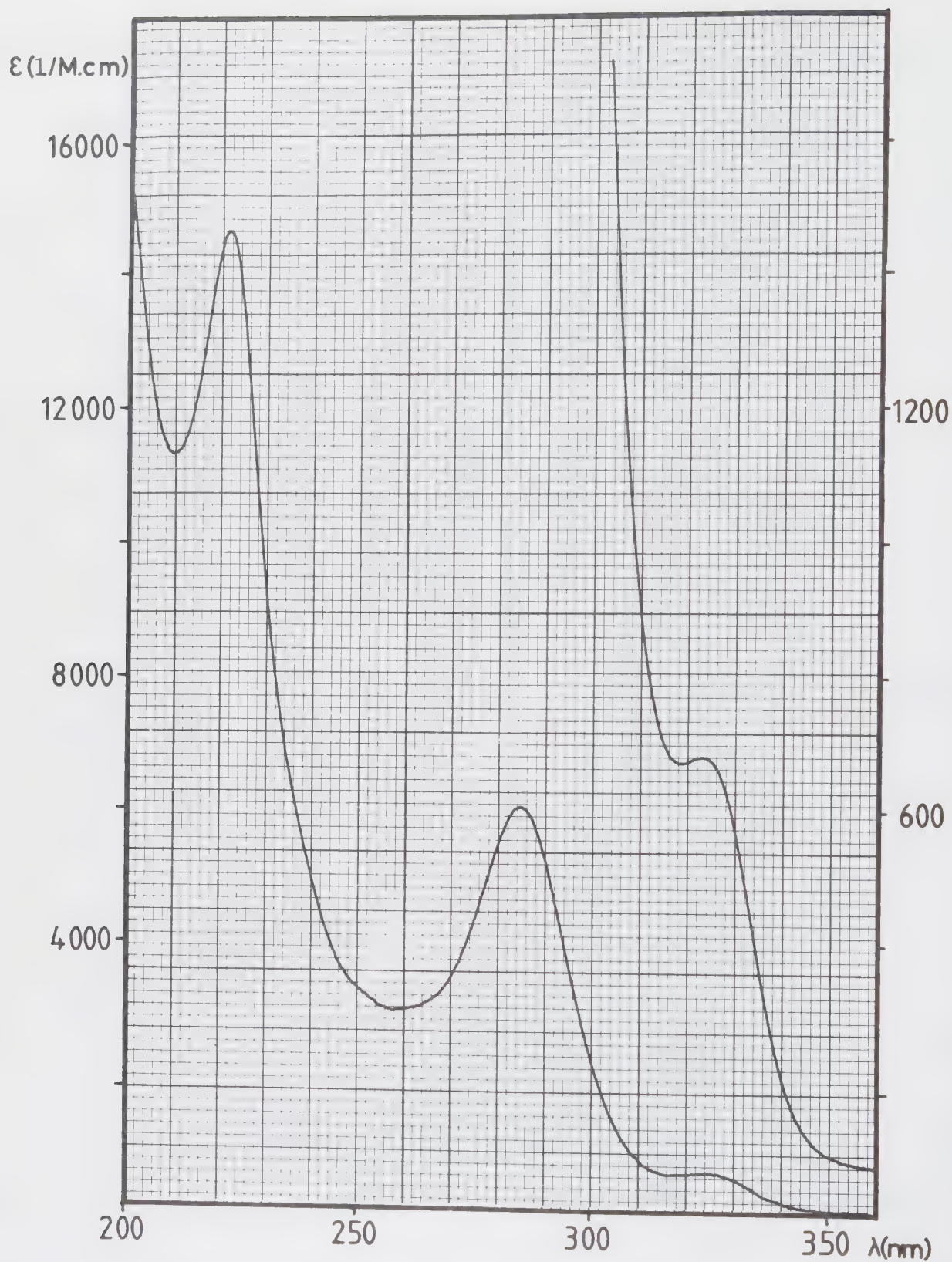
rot: $\text{trans-}[\text{PtClH}(\text{Pcy}_3)_2]$, LM = Ethanol

schwarz: $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{NH}_3)(\text{Pcy}_3)_2]^+/\text{Cl}^-$, LM = 0,1M NH_3 in Ethanol



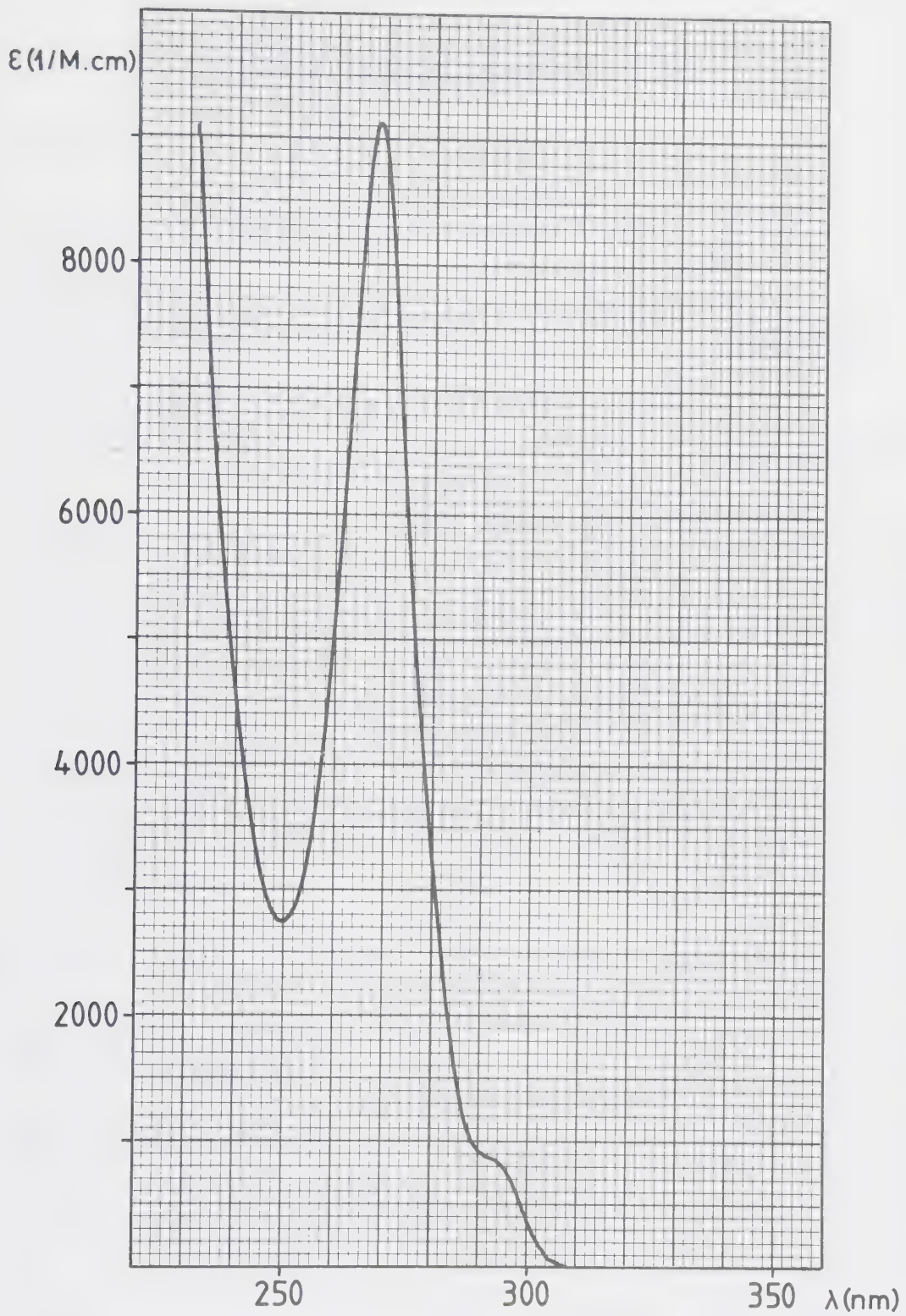
Spektrum 15

$[PtH(Pet_3)_3]ClO_4$ in Ethanol. $T = 77K$



Spektrum 16

$\text{trans-}[\text{PtH}_2(\text{Pcy}_3)_2]$, LM = 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3



Spektrum 17

$[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{-Pme}_2\text{-BH}_2\text{-Pme}_2\text{-CH}_2)_2]$ in 2,2,-Dimethylbutan/
Pentan 8:3. T = 77K

Tab.5.1. Ligandenfeldübergänge

Komplex	LM	I	II	III	IV
$K_2 [PtCl_4]$	0,1M HCl in w	17,7s (5)	20,9 (16)	25,4 (44)	30,2 (61)
TEA $[PtCl_3 (Pbu_3)]$	0,1M HCl in al	22,6 (23)	27,4 (170)	31,1 (460)	35,8 (640)
cis- $[PtCl_2 (Pme_3)_2]$	al		32,5 (507)	37,3s (1390)	
cis- $[PtCl_2 (Pet_3)_2]$	al		31,3 (410)	36,5s (1250)	
cis- $[PtCl_2 (Pcy_2H)_2]$	al		33,2 (610)	36,5s (1340)	
cis- $[PtCl_2 (Pet_3) (ETPB)]$	an		34,2s (470)	37,3s (1280)	
cis- $[PtCl_2 (Pbu_3) (ETPB)]$	al		34,4s (590)	37,8s (1800)	
cis- $[PtCl_2 (ETPB)_2]$	an		35,3s (840)	37,7s (1500)	
cis- $[PtCl_2 \{P(Oet)_3\}_2]$	mc		35,1s (680)	38,0s (1400)	
cis- $[PtCl_2 \{P(Ocy)_3\}_2]$	pen/dmb 3:3		34,5s (840)	37,0s (1740)	
trans- $[PtCl_2 (Pet_3)_2]$	al	24,1s	32,8s (640)		
	ch	24,4s (17)	33,0 (480)		
trans- $[PtCl_2 (Pcy_3)_2]$	mc		31,0s (550)		
$[PtCl (Pet_3)_3]ClO_4$	w		32,3s (496)		
	al 77 K		33,3s (402)		

Tab.5.1. Ligandenfeldübergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	I	II	III	IV
trans-[PtCl ₂ (NH ₃)(Pbu ₃)]	pen/dmb 3:8	23,5 (10)	29,2s (112)	32,4 (260)	37,0s (490)
trans-[PtCl(NH ₃) ₂ (Pcy ₃)]Cl	al		32,5 (180)	38,9s (650)	
trans-[PtCl(meNH ₂) ₂ (Pisoprop ₃)]Cl	w		32,6 (270)	38,0s (550)	
trans-[PtCl(NH ₃)(Pisoprop ₃) ₂]SbF ₆	al	30,3s (180)			
NH ₄ [PtCl ₃ (NH ₃)]	0,1M HCl in w	20,4s (10)	23,8s (25)	28,7 (131)	33,4 (117)
cis-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 33	DMF		27,0 (25)	32,5 (170)	35,5s (110)
cis-[PtCl ₂ (peNH ₂) ₂]	met		27,4 (42)	32,5 (150)	36,0 (160)
trans-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 33	DMF		26,9 (30)	31,7 (75)	36,7 (100)
trans-[PtCl ₂ (t-buNH ₂) ₂]	an		26,7 (35)	31,2 (89)	36,6 (145)
trans-[PtCl ₂ (pe ₂ NH) ₂]	ch		26,3 (30)	31,2 (100)	37,0 (170)
trans-[PtCl ₂ (Nme ₃) ₂]	an		24,3 (30)	29,1 (66)	34,5 (147)
[PtCl(NH ₃) ₃] ₂ SO ₄	w		30,9 (33)	36,0s (76)	39,4 (106)
[PtCl(me ₂ NH) ₃]Cl	met		30,3 (39)	36,0s (103)	39,2 (147)

Tab.5.1. Ligandenfeldübergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	I	II	III	IV
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	w		34,5 (42)	41,7s (120)	
$[\text{Pt}(\text{buNH}_2)_4]\text{Cl}_2$	w		34,0 (70)	40,3s (160)	
$[\text{Pt}(\text{penH}_2)_4]\text{Cl}_2$	w		34,0 (46)	40,0s (120)	
$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	w		35,5 (55)	41,8s (190)	
$[\text{Pt}(\text{N,N-Dime-en})_2]\text{Cl}_2$	w		34,0 (38)	42,0s (220)	
$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{pip})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		33,8 (39)	41,7s (280)	
$\text{trans-}[\text{Pt}(2\text{-me-pip})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		33,8 (47)	41,7s (280)	
$\text{trans-}[\text{Pt}(t\text{-buNH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		34,4 (56)	41,3s (180)	
$[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}_2$	met/w 9:1 77 K		29,6 (42)	39,2s (260)	
$[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{Pisoprop}_3)]\text{Cl}_2$	w		35,6 (160)		
$[\text{Pt}(\text{en})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		36,8s (570)		
$[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		36,4s (490)		
$[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pme}_3)_2]\text{Cl}_2$	w		37,3s (620)		
$[\text{Pt}(\text{en})\{\text{P}(\text{Ome})_3\}_2]\text{Cl}_2$	w		37,7s (1150)		
$[\text{Pt}(\text{en})\{\text{P}(\text{Ocy})_3\}_2]\text{Cl}_2$	al		37,7s (1240)		

Tab.5.1. Ligandenfeldübergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	I	II	III	IV
trans-[Pt(NH ₃) ₂ (Pet ₃) ₂]F ₂	w		36,3s (320)		
trans-[Pt(NH ₃) ₂ (Pprop ₃) ₂]F ₂	w		36,3s (360)		
trans-[PtClH(Pcy ₃) ₂]	al		35,2s (1620)		

Bei den Chromophoren PtNP₃, PtP₄, PtHP₃, trans-PtH₂P₂, trans-PtHNP₂, cis-PtR₂P₂, cis-PtClRP₂, PtR₄ und trans-PtCl(PR₃)₂{P(OR)₃} ist das LF-Spektrum jeweils vollständig von intensiven Absorptionen verdeckt.

Tab.5.2. Inverse ET- und ligandeninterne Uebergänge

Komplex	LM	A	B	C	L
$K_2[PtCl_4]$	0,1M HCl in w	43,5s ^a (7300)	46,5 (10100)		
TEA[PtCl ₃ (Pbu ₃)]	0,1M HCl in al	41,3s (4900)	44,3 (10400)		
cis-[PtCl ₂ (Pme ₃) ₂]	0,1M HCl in al	38,8 (2400)	42,5 (7900)	46,9s (9300)	
cis-[PtCl ₂ (Pet ₃) ₂]	0,1M HCl in al	38,0 (2200)	41,8 (7800)	45,9 (12600)	
cis-[PtCl ₂ (Pcy ₂ H) ₂]	al	38,4 (2600)	41,4 (7400)	46,3s (6600)	
cis-[PtCl ₂ (Pet ₃)(ETPB)]	an	39,1s (2200)	42,5 (6900)	46,6s (5900)	
cis-[PtCl ₂ (Pbu ₃)(ETPB)]	al	39,4s (2900)	43,0 (8300)	47,2s (9700)	
cis-[PtCl ₂ (ETPB) ₂]	an	39,7 (2700)	43,1 (9500)		
cis-[PtCl ₂ {P(Oet) ₃ } ₂]	mc	39,4s (2300)	42,7 (8300)		
cis-[PtCl ₂ {P(Ocy) ₃ } ₂]	pen/dmb 3:8	39,2s (3000)	42,1 (8800)		
trans-[PtCl ₂ (Pet ₃) ₂] ^b	al		37,6 (9900)	42,0 (4100)	40,6 (10100)
	ch	36,4s (5700)	38,1 (8100)	41,8s (5800)	40,2 (13500)
	pen/dmb 3:8 (77K)	36,5 (6000)	38,6 (10600)	41,8s (8400)	40,5 (19400)

a Enthält zusätzlich den ligandeninternen Uebergang $a_{2g} \rightarrow e_u$

b Drei zusätzliche Absorptionsbanden bei 43,1kK ($\epsilon=5900$), 44,6kK ($\epsilon=5700$) und 46,1kK ($\epsilon=5200$) (Daten aus Spektrum 2) werden inversen ET-Uebergängen $5d(Pt) \rightarrow b_{1g}(Lig.)$ (Klassifikation nach D_{4h}) zugeordnet.

Tab.5.2. Inverse ET- und ligandeninterne Uebergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	A	B	C	L
trans-[PtCl ₂ (Pcy ₃) ₂]	mc	35,2s (8600)	36,6 (11200)		40,2 (9700)
[PtCl (Pet ₃) ₃] ClO ₄	w	36,5s (3000)	41,0 (9600)	42,5s (8600)	45,9 (14100)
	al 77 K	37,1s (2700)	41,3 (11100)	43,0 (7600)	46,1 (16700)
trans-[PtCl (Pet ₃) ₂ { P (Ome) ₃ }] ClO ₄	al	36,0s (2000)	41,0s (9650)	44,2s (13400)	46,1 (14100)
trans-[PtCl ₂ (NH ₃) (Pbu ₃)]	pen/dmb 3:8	40,0 (2900)	45,2 (8900)	47,6 (6000)	
trans-[PtCl (NH ₃) ₂ (Pcy ₃)] Cl	al	41,2 (1300)	45,6 (9800)		48,8 (20500)
trans-[PtCl (meNH ₂) ₂ (Pisoprop ₃)] Cl	w	40,7 (1460)	45,1 (7000)		49,3 (15000)
trans-[PtCl (NH ₃) (Pisoprop ₃) ₂] SbF ₆ ^c	al	35,7s (2300)	39,7s (9100)	43,3s	42,6 (18700)
NH ₄ [PtCl ₃ (NH ₃)]	0,1M HCl in w	43,7s (2060)	48,4 (7200)		
cis-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 33	DMF	45,5s (2000)	49,5 (7500)		
cis-[PtCl ₂ (peNH ₂) ₂]	met	43,5s (800)	47,1 (5600)		
trans-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 33	DMF	46,5s (2700)	50,0 (6500)		

c Zwei zusätzliche Schultern bei 45,0kK (ε=9200) und 47,8kK (ε=5400) werden analog b zugeordnet.

Tab.5.2. Inverse ET- und ligandeninterne Uebergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	A	B	C	L
trans-[PtCl ₂ (t-buNH ₂) ₂]	an	43,5s (1480)	48,2 (6870)		
trans-[PtCl ₂ (pe ₂ NH) ₂]	ch	44,4s (1700)	47,8s (7680)		
trans-[PtCl ₂ (Nme ₃) ₂]	an	43,5s (1520)	45,9s (4900)		
[PtCl (NH ₃) ₃] ₂ SO ₄	w	45,5s (1350)	50,5 (7700)		
[PtCl (me ₂ NH) ₃]Cl	met	44,2s (530)	48,9 (5600)		
[Pt (NH ₃) ₄]Cl ₂	w	45,5s (400)	51,3 (11500)		
[Pt (buNH ₂) ₄]Cl ₂	w	43,9 (690)	48,4 (9200)		
[Pt (peNH ₂) ₄]Cl ₂	w	43,9 (590)	48,4 (7800)		
[Pt (en) ₂]Cl ₂	w	44,6 (600)	49,3 (7600)		
[Pt (N,N-Dime-en) ₂]Cl ₂	w	44,6 (450)	50,0 (6400)		
trans-[Pt (pip) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	w	43,8 (510)	50,0 (6300)		
trans-[Pt (2-me-pip) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	w	44,9 (500)	50,0 (8000)		
trans-[Pt (t-buNH ₂) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	w	44,4 (600)	49,0 (5100)		
[Pt (NH ₂ OH) ₄]Cl ₂	met/w 9:1 77 K	46,2 (930)	51,0 (10200)		
[Pt (en) (NH ₃) (Pisoprop ₃)]Cl ₂	w	41,6 (800)	46,0 (6700)		

Tab.5.2. Inverse ET- und ligandeninterne Uebergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	A	B	C	L
$[\text{Pt}(\text{en})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2$	w	38,5 (770)	43,3 (6200)	44,4s (5300)	
$[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2$	w	38,7 (790)	42,9 (6000)	44,2s (5400)	
$[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pme}_3)_2]\text{Cl}_2$	w	39,1 (800)	43,7 (6900)	45,5s (5200)	
$[\text{Pt}(\text{en})\{\text{P}(\text{Ome})_3\}_2]\text{Cl}_2$	w	40,2s (1640)	43,7 (8360)	46,3s (6000)	
$[\text{Pt}(\text{en})\{\text{P}(\text{Ocy})_3\}_2]\text{Cl}_2$	al	40,0s (1540)	43,6 (9500)	46,5s (6900)	
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Pet}_3)_2]\text{F}_2$	w	38,8s (990)	42,8 (12000)	48,8s (13700)	45,7 (21800)
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Pprop}_3)_2]\text{F}_2$	w	39,2s (1300)	43,2 (13500)	49,0s (12800)	46,2 (20500)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{Pet}_3)_3](\text{ClO}_4)_2$	0,1M NH_3 in al	35,7s (1070)	40,8s (6090)	43,1s (8130)	49,3 (20300)
$[\text{Pt}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2^{\text{d,e}}$	w	33,5 (610)	38,0 (5200)	41,3 (2650)	51,4 (49800)
$[\text{Pt}(\text{DEPE})_2]\text{Cl}_2^{\text{f,g}}$	w	32,8 (700)	37,0 (5100)	39,5 (3100)	49,3 (48900)
$[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_2\{\text{(HO)P}(\text{Ome})_2\}_2]$	HClO_4 0,1M in w	32,6 (440)	37,7 (6000)	41,9 (3100)	
$[\text{Pt}\{\text{(HO)P}(\text{Ome})_2\}_4]^{2+}$	HClO_4 10M in w	33,8s (560)	38,7 (6500)	44,6 (4370)	
$[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_4]^{2-}$	NaOH 0,1M in w	33,1s (560)	38,3 (6310)	42,7 (3310)	

d Schulter bei 44,4kK ($\epsilon=4000$) wird analog b interpretiert.

e Schulter bei 42,2kK ($\epsilon=15000$) wird dem Uebergang $5d_{z^2}(\text{Pt}) \rightarrow a_{1g}(\text{Lig.})$ zugeschrieben.

f Schulter bei 42,2kK ($\epsilon=3100$) wird analog b interpretiert.

g Schulter bei 45,9kK ($\epsilon=15500$) wird analog e interpretiert.

Tab.5.2. Inverse ET- und ligandeninterne Uebergänge (Fortsetzung)

Komplex	LM	A	B	C	L
$[\text{PtH}(\text{Pet}_3)_3]\text{ClO}_4^{\text{h}}$	al	31,9 (620)	36,2 (5200)	39,7 (2750)	46,7 (19400)
trans- $[\text{PtH}_2(\text{Pcy}_3)_2]$	pen/dmb 3:8	31,0 (680)	35,2 (6000)	39,7s (3200)	45,1 (14600)
trans- $[\text{PtClH}(\text{Pcy}_3)_2]$	al	33,7s (1200)	38,5s (7000)	42,6s (6200)	40,0 (9300)
trans- $[\text{PtH}(\text{NH}_3)(\text{Pcy}_3)_2]^+$	0,1M NH_3 in al	33,9s (1000)	39,1 (5600)		42,7 (10000)
$[\text{Pt}\{(\text{CH}_2-\text{Pme}_2)_2\text{BH}_2\}_2]$	pen/dmb 3:8	33,6s (1020)	36,9 (7200)	41,0s (8140)	
cis- $[\text{Ptme}_2(\text{Pet}_3)_2]^{\text{i}} 7 $	an	32,8s (510)	36,4 ^j (4800)		48,6 ^k (23000)
cis- $[\text{PtClme}(\text{Pet}_3)_2]^{\text{l}} 7 $	an	35,0s (1270)	40,9 ^j (7500)		48,2 ^m (16500)

h Schulter bei 42,6kK ($\epsilon=5500$) wird analog b interpretiert.

i Schulter bei 42,5kK ($\epsilon=5660$) wird analog b interpretiert.

j Im Tieftemperaturspektrum werden Banden B und C voneinander aufgelöst (vgl.Fig.3 und Tab.1 in Ref.7).

k Das Donororbital ist hier $b_2(\sigma(\text{P}), \sigma(\text{C}))$

l Schulter bei 45,0kK ($\epsilon=8900$) wird analog b interpretiert.

m Das Donororbital besteht hier aus $\sigma(\text{P}), \sigma(\text{C}), \sigma(\text{Cl})$ und $\pi(\text{Cl})$.

6. Ergänzende Messungen

6.1. NMR-Spektren

Mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektren lassen sich oft wertvolle Aussagen über die Geometrie phosphorhaltiger Teilchen machen. Die Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J_{\text{Pt,P}}$ ist eine empfindliche Funktion der Komplexstruktur und hängt insbesondere stark von der Art des trans-ständigen Liganden ab [44,45].

In der Reihe der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe figurieren einige neuartige Chromophore: cis-PtN₂P₂, trans-PtN₂P₂, PtN₃P, PtNP₃, trans-PtClN₂P, trans-PtClNP₂. Für Vertreter dieser und einiger zusätzlicher Chromophore sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gemessen worden. Die Daten sind in Tab.6.1 verzeichnet. Für das PtP₄-Teilchen [Pt(DMPE)₂]²⁺ publizieren wir auch die chemische Verschiebung $\delta^{195}\text{Pt}$; das ^{195}Pt -NMR-Spektrum (aufgenommen von Dr.P.S.Pregosin) beweist, dass am Pt-Atom vier äquivalente Phosphoratome koordinieren.

In Fig.6.1 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung trans-[PtCl(Pet₃)₂{P(Ome)₃}]ClO₄ abgebildet.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät "Varian XL-200" aufgenommen, Messfrequenz: 81MHz. Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde mit dem Gerät "Bruker 90E" bei der Frequenz von 19,26MHz gemessen.

Tab.6.1. Chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten einiger Pt(II)-Komplexe. (δ -Werte in ppm, mit positivem Vorzeichen bei Verschiebungen zu niedrigerem Feld bezüglich H₃PO₄ bzw. Na₂[PtCl₆]; J-Werte in Hz)

Komplex	LM	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$^1J_{\text{Pt,P}}$	$^2J_{\text{P,P}}$
[Pt(DAP)(Pme ₃) ₂]Cl ₂	D ₂ O	-28,1		3082	
trans-[Pt(NH ₃) ₂ (Pprop ₃) ₂]F ₂	D ₂ O	+ 3,6		2222	
[Pt(en)(NH ₃)(Pisoprop ₃)]Cl ₂	H ₂ O/D ₂ O	+29,1		3300	
[Pt(NH ₃)(Pet ₃) ₃](ClO ₄) ₂	0,2M NH ₃ in H ₂ O/CD ₃ OD	+22,3 cis + 0,3 trans	zu N	2381 3076	19,6
[Pt(H ₂ O)(Pet ₃) ₃] ²⁺ (vgl.p.77)	H ₂ O/CD ₃ OD	+13,2 cis - 2,5 trans	zu O	2227 2931	21,5
trans-[PtCl(NH ₃) ₂ (Pcy ₃)]Cl	C ₂ H ₅ OH/ CD ₃ OD	+18,5		3661	
trans-[PtCl(NH ₃)(Pisoprop ₃) ₂]SbF ₆	CH ₃ OH/ CD ₃ OD	+30,2		2342	
trans-[PtCl ₂ (NH ₃)(Pbu ₃)]	CD ₃ CN	- 5,9		3447	
trans-[PtCl(Pet ₃) ₂ {P(Ome) ₃ }]ClO ₄	C ₂ H ₅ OH/ CD ₃ OD	+25,4 cis +80,6 trans	zu Cl	2116 5980	24,4
cis-[PtCl ₂ (Pbu ₃)(ETPB)]	CD ₃ CN	+ 9,4 +66,9	Pbu ₃ ETPB	3077 6297	26,2
[Pt(DMPE) ₂]Cl ₂	D ₂ O	+33,3	-5377	2147	

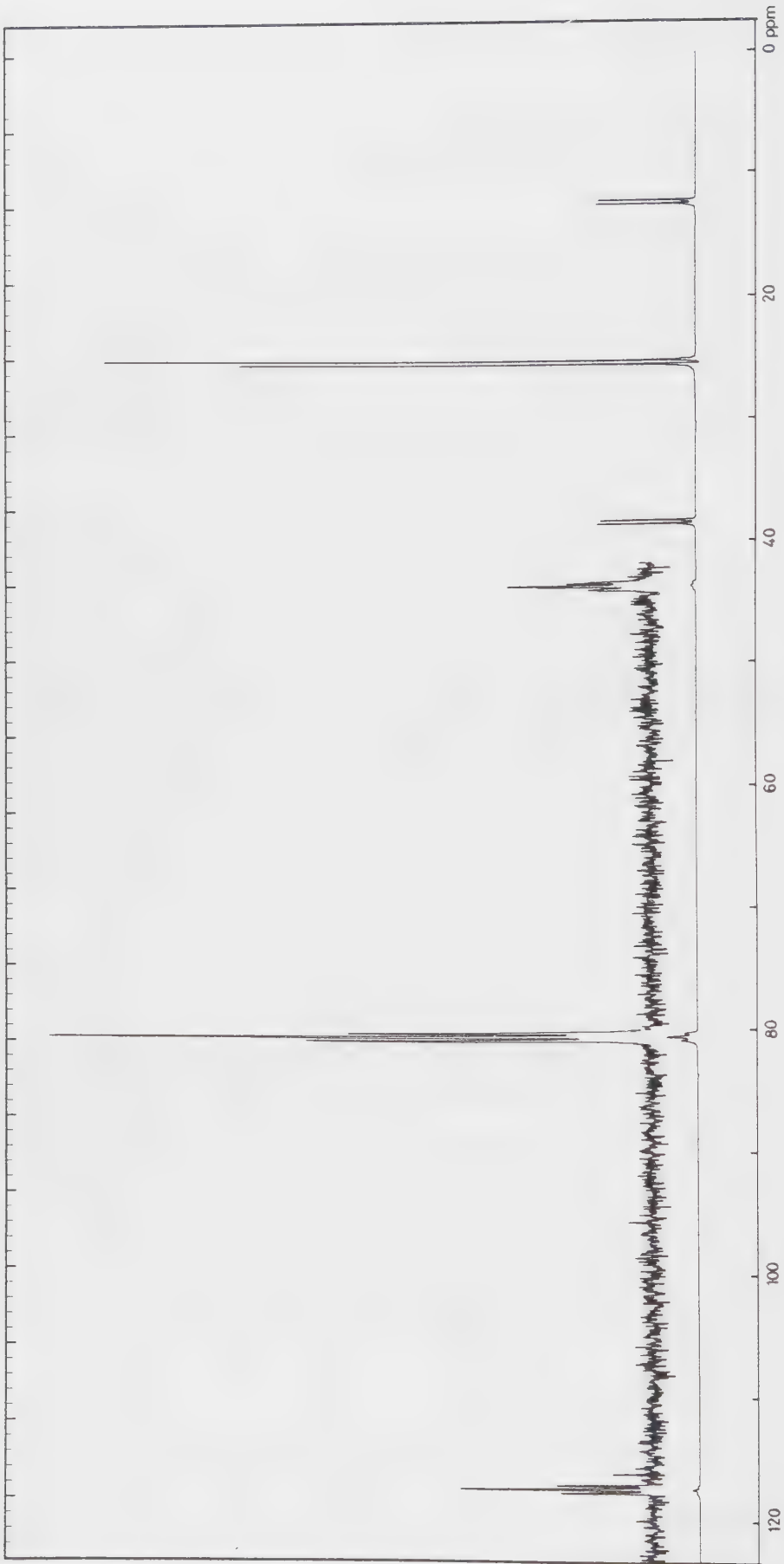


Fig. 6.1. ^{31}P { ^1H }-NMR-Spektrum der Verbindung $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{Pet}_3)_2\{\text{P}(\text{Ome})_3\}]\text{ClO}_4$. (30mg/ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ 2:1)
2963 3,5 μs -Pulse; Pulsrepetitionrate 0,79s.

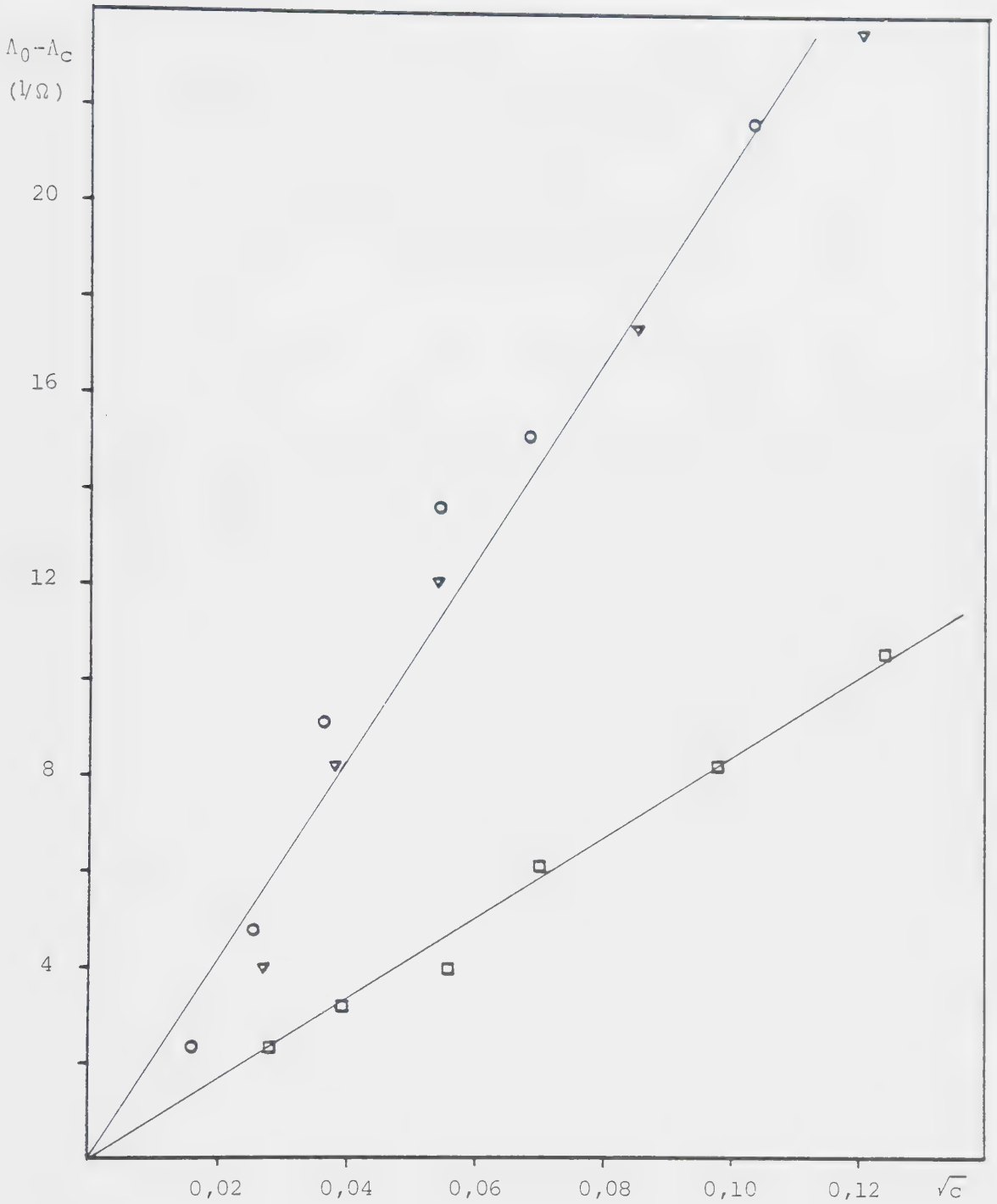


Fig.6.2. Aequivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration

Λ_c : Aequivalentleitfähigkeit bei der Konzentration c (Mol/l)

Λ_0 : Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

■ NaCl

▼ BaCl₂

○ [Pt(DMPE)₂]Cl₂

LM = Wasser

6.2. Leitfähigkeitsmessung

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen kann das zahlenmässige Verhältnis der Ionen eines Elektrolyten festgestellt werden [46].

Im Fall von $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist die Leitfähigkeit in wässriger Lösung untersucht worden. Die in Fig.6.2 abgebildeten Messpunkte bestätigen das Vorhandensein eines 1:2-Elektrolyten.

Die Messung ist mit einer Leitfähigkeitsmessbrücke "Philips PR 9500/02" bei der Wechselstromfrequenz von 50Hz erfolgt.

6.3. Thermogravimetrie

Einige Präparate, bei denen wir aufgrund der Mikroanalyse (und des hydrophilen Verhaltens) eingebautes Kristallwasser vermutet hatten, wurden thermogravimetrisch untersucht. Die Messungen erfolgten mit einer Thermowaage "Perkin-Elmer TGS-2". Proben von einigen mg wurden jeweils unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{Min.}$ od. $2,5^\circ/\text{Min.}$ auf 150°C gebracht und mit gleicher Geschwindigkeit wieder auf ZT abgekühlt.

Die Resultate können Tab.7.1 entnommen werden. Eine TG-Kurve ist in Fig.6.3 abgebildet.

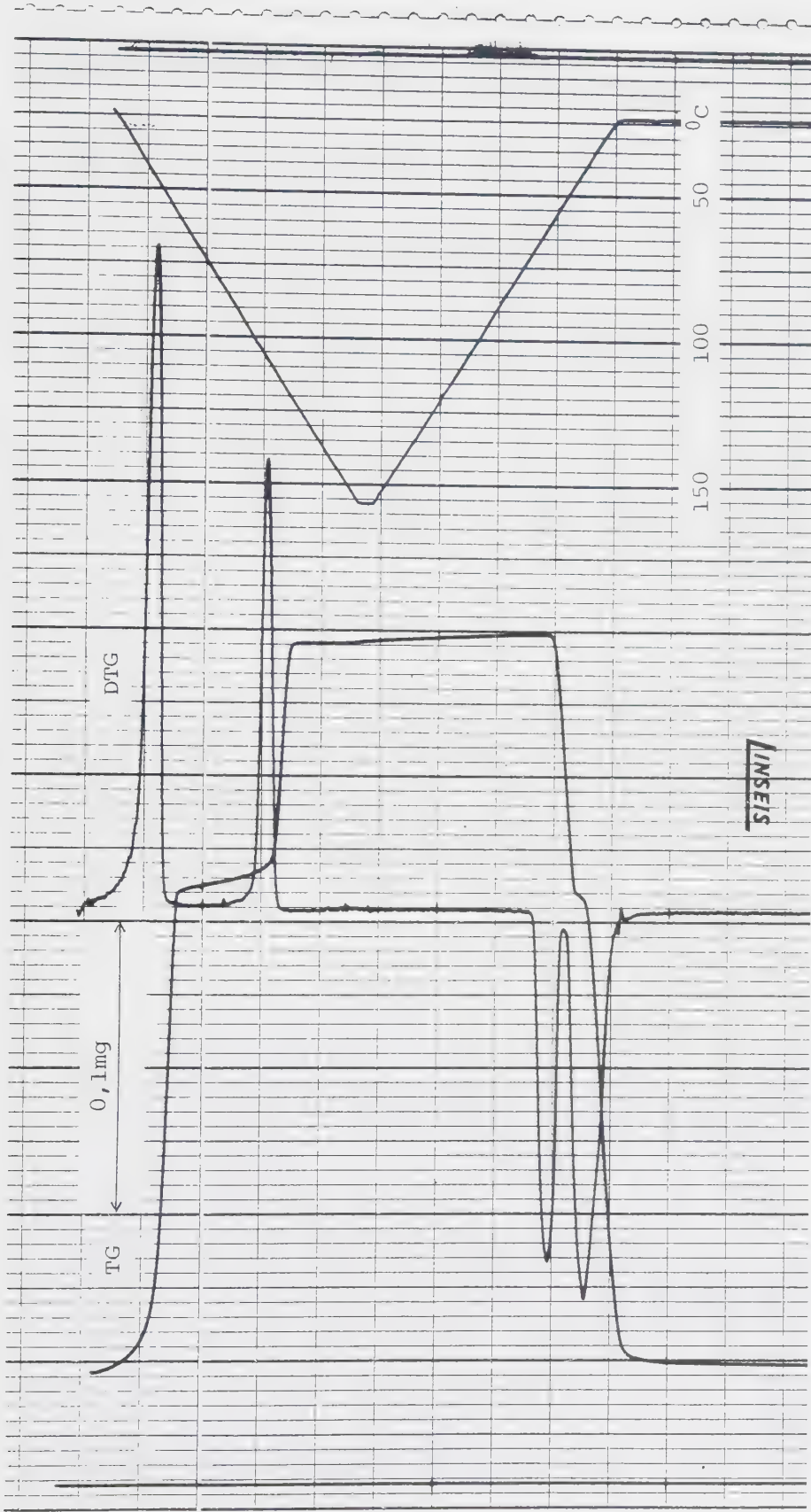


Fig.6.3. TG- und DTG-Kurve der Verbindung $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Einwaage: 3,01mg. Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit $2,5^\circ/\text{Min}$. Das Kristallwasser wird in zwei Stufen abgegeben, welche 2 bzw. 1 Molekül H_2O entsprechen. Der Vorgang ist reversibel.

7. Synthesevorschriften

Es wurden folgende kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen verwendet:

$K_2[PtCl_4]$	(Fluka, Strem)	$cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$	(Strem)
$PtCl_2$	(Fluka, Strem)	$sym-trans-[Pt_2Cl_4(Pbu_3)_2]$	(Strem)

Alle Phosphorliganden wurden von der Firma Strem geliefert. Als Aminliganden verwendeten wir frisch destillierte Fluka-Produkte.

Bei der Reinigung der Präparate durch Umkristallisieren legten wir das Schwergewicht auf die spektroskopische (und analytische) Reinheit und weniger auf hohe Ausbeuten. Wir brachen deshalb die Kristallisation oft vorzeitig ab, zugunsten der Reinheit und zum Nachteil für die Ausbeute.

Aus diesem Grund geben wir in der Regel unsere Ausbeuten nicht an, sie wären fast durchwegs irreführend klein.

Die Löslichkeit neuartiger Komplexe untersuchten wir meistens nur, soweit es für die Spektrenaufnahme von Interesse war.

Ein Verzeichnis der Abkürzungen befindet sich auf p.84.

1) $TEA[PtCl_3(Pbu_3)]$

Eine Lösung von 250mg (0,27mmol) $sym-trans-[Pt_2Cl_4(Pbu_3)_2]$ in 10ml mc wird mit der Lösung einer 2,2-fachen molaren Menge TEACl (97mg) in 5ml mc versetzt. Sofort Farbwechsel von rot nach gelb. Das LM wird abgezogen, der Rückstand in ac/eth gelöst. Aus der heiss gesättigten Lösung kristallisiert das Produkt in Form von gelben Plättchen.

2) $cis-[PtCl_2(Pme_3)_2]$

500mg (1,88mmol) $PtCl_2$ werden in 15 ml mc mit 0,4ml (4mmol) Pme_3 versetzt. Sofort setzt die Bildung eines farblosen Niederschlags ein, der aber bei weiterem Rühren bräunlich wird. Nach einer Stunde Kochen ist aus dem Gemisch schliesslich eine rote Lösung geworden. Der Zusatz von weiteren 0,2ml Pme_3 bewirkt zunächst erneut die Bildung eines weissen Niederschlags, der sich aber gleichermassen in rote Lösung umwandelt. Die Lösung wird 3 Tage bei ZT stehen gelassen. Dabei bilden sich grosse Kristalle des Produktes (farblos); sie vermehren sich weiter, wenn man die Lösung einige Tage bei -20^0C stehen lässt. Die Lösung ist unterdessen beinahe farblos geworden. Die Ausbeute ist fast quantitativ (>95%), das Produkt analysenrein.

3) $cis-[PtCl_2(Pet_3)_2]$

Vorschrift in Ref.47

4) cis-[PtCl₂(Pcy₂H)₂]

Dieses Präparat wurde uns von Prof.Dr.R.Kramolowsky (Universität Hamburg) zur Verfügung gestellt. Synthesevorschrift in Ref.48.

5) cis-[PtCl₂(Pbu₃)(ETPB)]

Zu einer Lösung von 150mg (0,16mMol) sym-trans-[Pt₂Cl₄(Pbu₃)₂] in 10ml mc wird die Lösung einer äquimolaren Menge ETPB (26,0mg) in 5ml mc zuge tropft. Dabei wird die Lösung heller. Das LM wird abgezogen und der Rückstand 1 Stunde mit eth gerührt. Das resultierende weisse Pulver wird abfiltriert, mit eth gewaschen und getrocknet.

6) cis-[PtCl₂(Pet₃)(ETPB)]

Wird gleich wie Präparat 5 aus sym-trans-[Pt₂Cl₄(Pet₃)₂] dargestellt. Die Ausgangsverbindung ist von Herrn H.Spring nach Ref.49 synthetisiert worden.

7) cis-[PtCl₂(ETPB)₂]

Zu 250mg (0,94mMol) PtCl₂ in 8ml al (99,5%) wird eine 2,0-fache molare Menge ETPB (304mg) zugesetzt. Nach 4 Tagen Rühren bei ZT resultiert ein schmutzig-weisser Niederschlag sowie eine rosa Lösung. Der (sehr feine) Niederschlag wird mit einer D4-Fritte vorsichtig abfiltriert und anschliessend mit heissem mc extrahiert. Der Extrakt wird heiss über Aktivkohle filtriert und eingengt. Dabei fällt das Produkt als weisses Pulver aus.

U: mc

L: al (99,5%) ca.3,5.10⁻²M

al (95%) viel weniger gut löslich

mc ca.1,1.10⁻²M

8) cis-[PtCl₂{P(Oet)₃ }₂]

Dieses Präparat wurde von Herrn H.Spring nach Ref.50 synthetisiert.

9) cis-[PtCl₂{P(Ocy)₃ }₂]

50mg (0,17mMol) trans-[PtCl₂(NH₃)₂] (Präparat 20) werden in 5ml al (99,5%) gerührt und mit einer 2,06-fachen molaren Menge P(Ocy)₃ (102mg) versetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei 60°C wird die Lösung filtriert und eingengt, es wird nochmals al zugegeben, nochmals filtriert, LM ganz abgezogen. Das verbleibende Oel wird 1 Stunde mit pen gerührt, die Pentanphase wird verworfen. Dann wird mc zugegeben, bis nur eine flüssige Phase vorhanden ist. Die Lösung wird über Aktivkohle filtriert und bis

zur Trockene eingedampft. Das resultierende farblose Oel wird 1 Tag lang im Hochvakuum getrocknet, nachher ist es einigermassen analysenrein.

10) trans-[PtCl₂ (Pet₃)₂]

Vorschrift in Ref.47

11) trans-[PtCl₂ (Pcy₃)₂]

Dieses Präparat wurde von Herrn W.Meyer nach Ref.51 synthetisiert.

12) [PtCl(Pet₃)₃]ClO₄

Vorschrift in Ref.52

13) trans-[PtCl(Pet₃)₂{P(Ome)₃}]ClO₄

Vorschrift in Ref.52

14) trans-[PtCl₂ (NH₃) (Pbu₃)]

Zu 100mg (0,11mMol) sym-trans-[Pt₂Cl₄ (Pbu₃)₂] in 10ml pen wird eine äquimolare Menge NH₃ (als alkoholische Lösung) zugegeben. Aus der resultierenden Lösung kristallisieren grünlich-gelbe Nadeln des Produktes.

U: pen

L: al l; mc gl

15) trans-[PtCl(NH₃)₂ (Pcy₃)]Cl

300mg (1mMol) trans-[PtCl₂ (NH₃)₂] (Präparat 20) und eine 2,5-fache molare Menge Pcy₃ (700mg) werden in 30ml al (99,5%) 8 Tage lang bei ZT gerührt. Nachher wird der verbleibende Niederschlag wegfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus ac/eth umkristallisiert.

L: w ; al l; an l; ac l; eth u

16) trans-[PtCl(meNH₂)₂ (Pisoprop₃)]Cl

Zu 200mg (0,61mMol) trans-[PtCl₂ (meNH₂)₂] (dargestellt nach Ref.53, p.206) wird eine 2,2-fache molare Menge Triisopropylphosphin (215mg) in 10ml al (99,5%) zugesetzt. Es bildet sich sofort eine farblose Lösung; sie wird 1 Stunde gerührt und anschliessend filtriert. Das Produkt wird durch Zugabe von eth zur Kristallisation gebracht.

L: w l; al l

17) trans-[PtCl(NH₃)(Pisoprop₃)₂]SbF₆

Einer Lösung von 500mg (1,41mMol) NH₄[PtCl₃(NH₃)]·H₂O (Präparat 18) in 15ml al (99,5%) wird eine 2,0-fache molare Menge Triisopropylphosphin (226mg) zugefügt. Sofort Entfärbung. Zur entstandenen Lösung wird eine 2,0-fache molare Menge AgSbF₆ (485mg) in 10ml al zugetropft. Das ausgefallene Silberchlorid wird abfiltriert und vom Filtrat das LM abgezogen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus al (99,5%) umkristallisiert.

L: al l; an gl

18) NH₄[PtCl₃(NH₃)]·H₂O

Vorschrift in Ref.53, p.421

19) cis-[PtCl₂(peNH₂)₂]

415mg (1mMol) K₂[PtCl₄] in 10ml w wird mit 192mg (2,2mMol) n-Pentylamin versetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei ZT wird der Niederschlag des Produktes abfiltriert und aus al umkristallisiert.

20) trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

668mg (2mMol) [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (dargestellt nach Ref.53, p.44) wird in einem 100ml-Rundkolben mit 15ml w und 15ml konz. Salzsäure 5 Stunden rückflusiert. Das Volumen wird dann auf 5-10ml eingeeengt und der Kolben bei ZT über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und gut mit w gewaschen, anschliessend im Hochvakuum getrocknet.

L: w sl

21) trans-[PtCl₂(t-buNH₂)₂]

250mg (0,94mMol) pulverisiertes PtCl₂ werden in einem 100ml-Rundkolben mit 10ml ac gerührt; 0,7ml tert-Butylamin wird zugesetzt. Sofortige Reaktion. Nachdem nichts mehr von PtCl₂ zu sehen ist, wird soviel ac zugegeben, dass alles Produkt heiss gelöst werden kann. Die Lösung wird heiss filtriert und bei ZT stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Produkt aus.

U: ac

22) trans-[PtCl₂(pe₂NH)₂]

Wird analog zu Präparat 21 dargestellt.

23) trans-[PtCl₂(Nme₃)₂]

Vorschrift in Ref.54

24) [PtCl(NH₃)₃]₂SO₄

Vorschrift in Ref.8

25) [PtCl(me₂NH)₃]Cl

600mg (1,45mmol) K₂[PtCl₄] werden mit 10ml einer 20% Lösung Dimethylamin in w 1 Stunde bei 50°C erhitzt. Die Lösung wird gelb; man lässt sie danach 9 Tage bei ZT stehen. Dabei verliert sie die Farbe fast vollständig. Das LM wird abgezogen, der Niederschlag mit eth, ac und nochmals mit eth je 1 Stunde gerührt, anschliessend getrocknet.

26) [Pt(NH₃)₄]Cl₂

Vorschrift in Ref.53, p.44

27) [Pt(buNH₂)₄]Cl₂

Vorschrift in Ref.53, p.79

28) [Pt(peNH₂)₄]Cl₂

415mg (1mmol) K₂[PtCl₄] in 10ml w wird mit 700mg (8mmol) n-Pentylamin versetzt. Nach einigen Minuten Rühren fällt ein gelblicher Niederschlag des Komplexes cis-[PtCl₂(peNH₂)₂] aus. Das Gemisch wird unter Rühren auf 70°C gebracht, wobei sich zwei flüssige Phasen bilden. Es wird bei 70°C 1/2 Stunde weitergerührt und dann unter ständigem Rühren langsam abgekühlt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag des Produktes. Es wird bis 0°C abgekühlt, der Niederschlag wird abfiltriert und gut mit kaltem w gewaschen. U: met/w

29) [Pt(en)₂]Cl₂

Vorschrift in Ref.53, p.82

30) [Pt(N,N-Dime-en)₂]Cl₂

415mg (1mmol) K₂[PtCl₄] in 15ml w und ein grosser Ueberschuss des Liganden (1,3g) werden 2 Stunden bei 50°C, dann 2 Tage bei ZT gerührt. Das LM wird abgezogen. Die resultierende ölige Masse wird mit al extrahiert, der Extrakt wird abfiltriert. Aus ihm wird durch eth-Zusatz die

Kristallisation des Produktes erzwungen.

L: w gl; met l

31) trans-[Pt(pip)₂(NH₃)₂]Cl₂

220mg (0,73mmol) trans-[PtCl₂(NH₃)₂] (Präparat 20) und 1,5g (18mmol) Piperidin in 5 ml w werden 1 Stunde bei 80°C gerührt. Das Gemisch wird über Nacht bei -4°C stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus met/mc umkristallisiert.

32) trans-[Pt(2-me-pip)₂(NH₃)₂]Cl₂

Wird analog zu Präparat 31 dargestellt.

33) trans-[Pt(t-buNH₂)₂(NH₃)₂]Cl₂

70mg (0,23mmol) trans-[PtCl₂(NH₃)₂] werden in 5ml w mit einem grossen Ueberschuss (0,7ml) tert-Butylamin 3 Tage bei ZT gerührt. Dabei löst sich das Edukt fast vollständig auf. Die verbleibende Trübung wird abfiltriert, die Lösung eingeeengt. Durch ac-Zusatz kann das Produkt ausgefällt werden.

U: w/ac

34) [Pt(NH₂OH)₄]Cl₂

Vorschrift in Ref.53, p.71

35) [Pt(en)(NH₃)(Pisoprop₃)]Cl₂

100mg (0,28mmol) NH₄[PtCl₃(NH₃)]·H₂O werden in 20ml w gelöst und eine 1,0-fache molare Menge (17mg) en (auf keinen Fall mehr!), als frische wässrige Lösung, wird zugegeben. Nach 14 Stunde Rühren bei 45°C ist die Lösung farblos. Sie wird auf 4ml Volumen eingeeengt; es wird al zugegeben. Zu dieser Lösung setzt man eine äquimolare Menge Triisopropylphosphin (45,2mg) zu. Es wird 7 Stunden bei 40°C und anschliessend über Nacht bei ZT gerührt. Das LM wird abgezogen, met zugesetzt, filtriert. Man bringt die Lösung zum Sieden und setzt ac zu bis zu Sättigungspunkt. Aus der gesättigten Lösung kristallisieren farblose Nadeln des Produktes.

36) [Pt(en)(Pet₃)₂]Cl₂

100mg (0,2mmol) cis-[PtCl₂(Pet₃)₂] werden in 25ml ac gelöst, die Lösung wird filtriert und es wird eine 1,2-fache molare Menge en (0,017ml) zugesetzt. Es bildet sich sofort ein sehr feiner Niederschlag des Produktes. Das LM wird bis auf 5ml abgezogen und es wird eth zugesetzt,

wodurch der Niederschlag etwas flockiger wird. Nachher wird er über eine D4-Fritte filtriert. Das getrocknete Produkt ist analysenrein. Wir haben kein LM gefunden, aus welchem sich die Verbindung kristallin ausscheiden würde.

L: w gl; al l

37) $[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pet}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

100mg (0,2mmol) cis- $[\text{PtCl}_2(\text{Pet}_3)_2]$ werden in 20ml THF gelöst, die Lösung wird filtriert und es wird eine Lösung der 1,2-fachen molaren Menge DAP (17,8mg) in 5ml THF zugetropft. Dabei bildet sich ein weisser Niederschlag des Produktes. Dieser wird abfiltriert (D4-Fritte), mit THF, gut mit ac und anschliessend mit eth gewaschen. Das getrocknete Produkt ist analysenrein. Versuche, aus heissen Lösungen (in ac) kristallisieren zu lassen, führten zurück zum Edukt.

38) $[\text{Pt}(\text{DAP})(\text{Pme}_3)_2]\text{Cl}_2$

Zu 200mg (0,48mmol) cis- $[\text{PtCl}_2(\text{Pme}_3)_2]$ in 15ml mc wird eine 1,2-fache molare Menge DAP (42,7mg) in 5ml mc unter Rühren bei 0°C zugetropft. Der entstandene weisse Niederschlag wird abfiltriert und mit mc gewaschen. Das getrocknete Produkt ist analysenrein. Es wurde kein LM, aus welchem sich die Verbindung umkristallisieren liesse, gefunden.

Anmerkung zu den Präparaten 36-38

Aus den Lösungen der cis- $[\text{PtN}_2\text{P}_2]\text{Cl}_2$ -Komplexe konnte das Chloridion durch Behandlung mit AgF , AgClO_4 oder AgSbF_6 entfernt werden. Die Fluoride, Perchlorate bzw. Hexafluoroantimonate sind nur schwer aus der Lösung zu bringen und konnten nicht in befriedigender analytischer Reinheit erhalten werden. Die Spektren ihrer Lösungen sind mit denjenigen der Chloride identisch.

39) $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Pet}_3)_2]\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Zu 150mg (0,5mmol) trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (Präparat 20) in 10ml w wird unter Rühren eine 2,1-fache molare Menge Pet_3 (124mg) zugesetzt. Nach 1 Stunde ist alles (ev. bis auf eine schwache Trübung) gelöst. Es wird eine 1,98-fache molare Menge AgF (126mg), in 10ml w gelöst, zugetropft. Nach 10 Min. Rühren wird AgCl abfiltriert. Von der Lösung wird das LM an der Wasserstrahlpumpe (ohne stärker zu erhitzen!) abgezogen. Zum öligen Rückstand wird ac und so viel al (99,5%) zugetropft, bis eine homogene Lösung entsteht. Aus dieser wird das LM abrotiert. Die beschriebene Prozedur (ac-al-Abrotieren) wird so oft wiederholt, bis nach dem Abrotieren kein Oel, sondern ein fester Niederschlag zurückbleibt.

U: Isopropanol/ac/eth (ohne zu erwärmen, sonst trans→cis-Umwandlung!)

40) trans-[Pt(NH₃)₂(Pprop₃)₂]F₂·2H₂O

500mg (1,67mmol) trans-[PtCl₂(NH₃)₂] (Präparat 20) und 0,68ml Pprop₃ (3,35mmol) in 10ml al (99,5%) werden 2 Stunden bei ZT gerührt. Nach dieser Zeit ist eine farblose Lösung (ev. mit schwacher Trübung) vorhanden. Es wird eine 2,0-fache molare Menge AgF (424mg), in 8ml w/met gelöst, zugetropft. Nach 10 Min. Rühren wird AgCl abfiltriert. Das LM wird abgezogen (ohne zu erwärmen) und der Rückstand wird 1 Tag lang dem Licht ausgesetzt (Reduktion von eventuellem Ag⁺). Nachher wird er in met gelöst und die Lösung über Aktivkohle filtriert. Durch Einengen und Zugabe von ac/eth wird Kristallisation des Produktes erwirkt.

U: wenig met/ac/eth; nicht erwärmen, sonst trans→cis-Isomerisierung!

41) [Pt(en){P(Ome)₃}₂]Cl₂

Zu 266mg (1mmol) PtCl₂ in 10ml trockenem Benzol wird 0,25ml P(Ome)₃ (2,1mmol) langsam, tropfenweise, unter Rühren zugesetzt. Es wird solange gerührt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird filtriert und 60,1mg en (frisch gelöst in 10ml Benzol) werden zugetropft. Dabei fällt ein voluminöser Niederschlag des Produktes aus. Dieser wird abfiltriert und mit eth gewaschen.

An der Luft ist die Substanz sehr zerfliesslich. Sie konnte analytisch nicht erfasst werden.

42) [Pt(en){P(Ocy)₃}₂]Cl₂

Diese Verbindung wurde aus einer ethanolischen Lösung von cis-[Pt{P(Ocy)₃}₂]Cl₂ durch Zusatz eines en-Ueberschusses dargestellt. Allerdings konnte sie nur in Lösung (spektroskopisch) erfasst werden.

43) [Pt(NH₃)(Pet₃)₃](ClO₄)₂

Zu 100mg (0,2mmol) cis-[PtCl₂(Pet₃)₂] in 3ml ac wird eine Lösung der 2,0-fachen molaren Menge NaClO₄·H₂O (56,2mg) in 3ml ac zugetropft und anschliessend 0,1ml einer 25%-igen ethanolischen Lösung NH₃ (6-fache molare Menge NH₃) zugesetzt. Das flockig ausgefallene NaCl wird abfiltriert. Zum Filtrat wird eine 1,0-fache molare Menge Pet₃ (23,6mg), in 5ml ac gelöst, zugetropft. Nach 5 Min. Rühren wird die Lösung eingeeengt, filtriert und durch eth-Zusatz wird das Produkt ausgefällt.

U: 0,1M NH₃ in ac/eth

Die Mikroanalyse zeigt einen zu hohen C-Gehalt an. Dies ist möglicherweise auf ein teilweises Entweichen von NH₃ aus den Komplexeinheiten während der Umkristallisierung und der Trocknung zurückzuführen. Das ³¹P-NMR-Spektrum einer w/met-Lösung des Komplexes zeigt das Vorliegen zweier PtLP₃-Chromophore an. Durch Zugabe eines NH₃-Ueberschusses konnten die Signale des einen PtLP₃-Teilchens (vermutlich [Pt(H₂O)(Pet₃)₃]²⁺) praktisch vollständig unterdrückt werden, bei gleichzeitigem Intensitätsanstieg der Signale des anderen PtLP₃-Chromophors (sicherlich [Pt(NH₃)(Pet₃)₃]²⁺).

44) $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Auf die Existenz eines PtP_4 -Chromophors mit DMPE hat uns Herr H.Spring [55] hingewiesen.

412mg (1mMol) $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{t-buNH}_2)_2]$ in 15ml ac wird mit einer 2,0-fachen molaren Menge DMPE (300,3mg) versetzt. Nach 2 Tagen Rühren wird der sich gebildete weisse Niederschlag abfiltriert, gut mit ac gewaschen und aus al umkristallisiert.

44a) $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2](\text{SbF}_6)_2$

250mg $[\text{Pt}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,40mMol) in 7ml met werden tropfenweise mit einer doppelten molaren Menge AgSbF_6 (277mg) versetzt. Dabei fallen sowohl AgCl als auch das Produkt aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ac extrahiert. Das Eluat wird bis auf ca.7ml eingeeengt; durch eth-Zugabe wird Kristallisation erwirkt.

U: ac/eth L: w sl; al l; ac l; an l; THF sl

45) $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

100mg (0,33mMol) $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ werden in 30ml ac gerührt, dazu wird eine 2,0-fache molare Menge DEPE (137,5mg) zugesetzt. Nach 1/2 Stunde ist die Umwandlung des Eduktes in schneeweisse Kriställchen vollzogen. Diese werden abfiltriert und mit ac gewaschen.

U: wenig met/ac

45a) $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2](\text{ClO}_4)_2$

Zu einer wässrigen Lösung $[\text{Pt}(\text{DEPE})_2]\text{Cl}_2$ wird eine 2,0-fache molare Menge $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auch als wässrige Lösung, zugetropft. Dabei fallen AgCl und auch das Produkt aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet, anschliessend mit heissem met extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und mit pen wird aus ihm das Produkt ausgefällt.

U: w L: al ; mc l

46) $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{Ome})_2\}_2\{(\text{HO})\text{P}(\text{Ome})_2\}_2]$

300mg (1mMol) $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ und eine doppelte molare Menge AgNO_3 (340mg) in 5ml w werden 1/2 Stunde bei 100°C erhitzt. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt, AgCl wird abfiltriert. Zum Filtrat wird eine 3,85-fache molare Menge $\text{P}(\text{Ome})_3$ (478mg) unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird 1/2 Stunde bei ZT gerührt. Dann wird sie aufgekocht, heiss filtriert und stehen gelassen. Beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln des Produktes.

U: w L: vgl. p.29,30. eth sl

47) $[\text{PtH}(\text{Pet}_3)_3]\text{ClO}_4$

Vorschrift in Ref.56. Das Produkt neigt zum Ausölen, kann aber durch Erhitzen im Hochvakuum (auch eine mehrstündige Behandlung bei 120°C führte zu keinen Zersetzungerscheinungen) vom LM befreit werden und kristallin erhalten werden.

48) $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{Pcy}_3)_2]$

Dieses Präparat wurde nach einer Vorschrift in Ref.51 dargestellt. Inzwischen sind aber effektivere Synthesevorschriften publiziert worden (z.B. in Ref.57).

Als einziges der hier beschriebener Präparate zersetzt sich $\text{trans}-[\text{PtH}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ bei längerer Lagerung bei ZT.

49) $\text{trans}-[\text{PtClH}(\text{Pcy}_3)_2]$

Vorschrift in Ref.51

50) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_2-\text{Pme}_2)_2\text{BH}_2\}_2]$

Dieser Doppelylidkomplex wurde uns (ebenso wie die analoge Pd(II) -Verbindung) von den Herren Dr.G.Müller und Prof.Dr.H.Schmidbaur (Technische Universität München) zur Verfügung gestellt. Synthesevorschrift in Ref.26.

Tab.7.1. Analytische Daten

Komplex Nr.	C(%)		H(%)		N(%)		H ₂ O(%)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	37,9	37,9	7,5	7,6	2,2	2,3		
2	17,2	17,4	4,3	4,6				
3	28,7	28,4	6,0	6,0				
5	34,3	34,2	6,1	5,9				
6	26,4	26,2	4,8	4,6				
7	24,4	24,2	3,8	3,5				
9	46,9	45,4	7,2	7,3				
10	28,7	28,9	6,0	5,9				
12	31,6	31,8	6,6	6,9				
13	26,1	25,8	5,7	5,8				
14	29,7	30,3	6,2	6,3	2,9	3,2		
15	37,2	36,7	6,8	7,1	4,8	4,6		
16	27,0	26,8	4,3	4,5	5,7	5,8		
17	26,9	26,8	5,6	5,8	1,7	1,9		
18					7,9	8,3		
19	27,3	27,3	6,0	6,1	6,4	6,5		
20					9,3	9,5		
21	23,3	23,6	5,4	5,6	6,8	6,8		
22	41,4	41,5	8,0	7,7	4,8	4,8		
23	18,8	18,7	4,7	4,5	7,3	7,4		
24					12,7	12,7		
25	18,0	18,3	5,3	5,6	10,5	10,3		
26					16,8	16,5		
27	34,4	34,2	7,9	8,2	10,0	10,2		
28	39,1	39,1	8,5	8,5	9,1	9,2		
29	12,4	12,6	4,2	4,2	14,5	14,4		
30	21,7	21,4	5,5	5,7	12,7	12,6		
31	25,5	25,4	6,0	6,1	11,9	12,2		
32	27,3	26,9	6,2	6,3	11,2	11,4		
33	21,5	21,5	6,3	6,4	12,5	12,4		

Tab.7.1. Analytische Daten (Fortsetzung)

Komplex Nr.	C(%)		H(%)		N(%)		H ₂ O(%)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
34			3,0	3,1	14,1	14,3		
35	26,2	26,0	6,4	6,2	8,3	8,3		
36	29,9	29,1	6,8	6,7	5,0	5,2		
37	30,3	30,6	7,1	7,4	4,7	4,9	3,0	2,5
38	22,0	21,6	5,7	5,9	5,7	5,9		
39	25,8	25,3	7,6	7,8	5,0	5,0	9,7	10,2
40	34,7	34,9	8,4	8,7	4,5	4,6	5,8	6,1
43	28,2	30,8	6,3	6,3	1,8	1,7		
44	23,2	23,5	5,2	5,4			8,7	8,4
44a	14,9	14,3	3,3	3,3				
45	32,8	32,5	7,4	7,3			7,4	5,8
45a	29,8	29,6	6,0	5,7				
46	15,2	15,5	4,1	4,4				
47	33,3	33,1	7,1	6,9				
48	57,0	55,5	9,0	8,9				
49	54,6	57,5	8,5	8,7				

8. Literaturverzeichnis

1. L.G.Vanquickenborne, A.Ceulemans, Inorg.Chem. 20, 796 (1981)
2. C.K.Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, London 1962
3. D.S.Martin jr., M.A.Tucker, A.J.Kassman, Inorg.Chem. 5, 1298 (1966)
4. W.R.Mason, H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc. 90, 5721 (1968)
5. L.I.Elding, L.F.Olsson, J.Phys.Chem. 82, 69 (1978)
6. H.M.Textor, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich, 1972
7. D.A.Roberts, W.R.Mason, G.L.Geoffroy, Inorg.Chem. 20, 789 (1981)
8. J.Chatt, G.A.Gamlen, L.E.Orgel, J.Chem.Soc. (1958), 486
9. D.S.Martin, M.A.Tucker, A.J.Kassman, Inorg.Chem. 4, 1682 (1965)
10. W.Haberditzel, "Quantenchemie", Band 4, Hüthig, Heidelberg 1979
11. A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Physical Inorganic Chemistry, Monograph I, Elsevier, Amsterdam 1968
12. C.J.Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw Hill, New York 1962
13. E.U.Condon, G.H.Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", University Press, Cambridge 1979
14. C.K.Jørgensen, "Electron Transfer Spectra", Progress in Inorganic Chemistry, Vol.12, p.117-119, Lippard Editor, Interscience Publishers 1970
15. J.Kozelka, W.Ludwig, unveröffentlichte Resultate
16. H.L.Schläfer, G.Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967
17. W.W.Meyer, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich, 1981
18. J.Chatt, G.A.Gamlen, L.E.Orgel, J.Chem.Soc. (1959), 1047
19. G.L.Geoffroy, M.S.Wrighton, G.S.Hammond, H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc. 96, 3105 (1974)
20. G.L.Geoffroy, H.Isci, J.Litreuti, W.R.Mason, Inorg.Chem. 16, 1950 (1977)
21. G.W.Bushnell, A.Pidcock, M.A.R.Smith, J.Chem.Soc.Dalton (1975), 572
22. W.Ludwig, H.Spring, in Vorbereitung
23. R.Brady, B.R.Flynn, G.L.Geoffroy, H.B.Gray, J.Peone jr., L.Vaska, Inorg.Chem. 15, 1485 (1976)
24. B.G.Anex, N.Takeuchi, J.Am.Chem.Soc. 96, 4411 (1974)
25. W.Ludwig, H.Spring, in Vorbereitung
26. G.Müller, U.Schubert, O.Orama, H.Schmidbaur, Chem.Ber. 112, 3302 (1979)
27. C.K.Jørgensen, "Halogen and the Noble Gas Complexes" in "Halogen Chemistry", Band 1. Acad.Press, London 1967
28. M.Cusumano, G.Guglielmo, V.Ricevuto, J.Chem.Soc.Dalton (1981), 302
29. N.W.Alcock, T.J.Kemp, F.L.Wimmer, J.Chem.Soc.Dalton (1981), 635
30. G.G.Messmer, E.L.Amma, J.A.Ibers, Inorg.Chem. 4, 725 (1967)
31. D.R.Rusell, M.A.Mazid, P.A.Tucker, J.Chem.Soc.Dalton (1980), 1737
32. G.G.Messmer, E.L.Amma, Inorg.Chem. 5, 1775 (1966)
33. H.H.Patterson, J.C.Tewksbury, M.Martin, M.B.Krogh-Jespersen, J.A.LoMenzo, H.O.Hooper, A.K.Viswanath, Inorg.Chem. (1981), 2297
34. A.A.Grünberg, A.D.Trojickaja, Bl.URSS (1944), 178
35. A.A.Grünberg, Z.A.Razumova, A.D.Trojickaja, Bl.URSS (1946), 253
36. R.P.Sperline, M.K.Dickson, D.M.Roundhill, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1977), 62

37. J.Chatt, L.A.Duncanson, B.L.Shaw, Proc.Chem.Soc. (1957), 343
38. A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.(A) (1966), 1707
39. F.H.Allen, A.Pidcock, C.R.Waterhouse, J.Chem.Soc.(A) (1970), 2087
40. L.M.Venanzi, Chem. in Britain 4, 162 (1968)
41. P.B.Hitchcock, B.Jacobson, A.Pidcock, J.Chem.Soc.Dalton (1977), 2043
42. L.M.Venanzi, J.Appl.Chem. 52, 1117 (1980)
43. R.Passerini, I.G.Ross, J.Sci.Instrum. 30, 274 (1953)
44. A.Pidcock, C.R.Waterhouse, J.Chem.Soc.(A) (1970), 2080
45. P.S.Pregosin, R.W.Kunz, "³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes", NMR-Grundlagen und Fortschritte, Band 16, Springer, Berlin 1979
46. R.D.Feltham, R.G.Hayter, J.Am.Chem.Soc. (1964), 4587
47. K.A.Jensen, Z.anorg.allg.Chem. 229, 238 (1936)
48. M.Sepehripour, Diss.Univ.Hamburg, 1977
49. J.Chatt, L.M.Venanzi, J.Chem.Soc. (1955), 2787
50. A.Rosenheim, W.Loewenstamm, Z.anorg.Chem. 37, 394 (1903)
51. P.G.Leviston, M.G.H.Wallbridge, J.Organomet.Chem. 110, 271 (1976)
52. M.J.Church, M.J.Mays, J.Chem.Soc.(A) (1968), 3074
53. "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", 8.Auflage, Systemnummer 68, Platin, Teil D
54. P.Goggin, R.J.Goodfellow, F.J.S.Reed, J.Chem.Soc.Dalton (1972), 1298
55. H.Spring, persönliche Mitteilung
56. M.Giustiniani, G.Dolcetti, U.Belluco, J.Chem.Soc.(A) (1969), 2047
57. H.C.Clark, A.B.Coel, C.S.Wong, J.Organomet.Chem. 152, C45 (1978)

Abkürzungen

ZT = Zimmertemperatur
LM = Lösungsmittel
U = umkristallisieren aus
L = Löslichkeit
l = löslich
gl = gut löslich
sl = schlecht löslich
u = unlöslich

w = Wasser
met = Methanol
al = Ethanol
ac = Aceton
an = Acetonitril
mc = Dichlormethan
eth = Ether
ch = Cyclohexan
pen = n-Pentan
dmb = 2,2-Dimethylbutan
DMF = Dimethylformamid
THF = Tetrahydrofuran

me = Methyl
et = Ethyl
prop = n-Propyl
bu = n-Butyl
pe = n-Pentyl
isoprop = Isopropyl
t-bu = tert-Butyl
cy = Cyclohexyl
Ome = -O-CH₃
Ocy = -O-C₆H₁₁
Dime = Dimethyl

en = 1,2-Diaminoethan
pip = Piperidin
DAP = 1,3-Diaminopropan
TEA = Tetraethylammonium
DMPE = 1,2-Bis-(dimethylphosphino)-
ethan
DEPE = 1,2-Bis-(diethylphosphino)-
ethan
ETPB = 4-Ethyl-2,6,7-trioxa-1-
phosphabicyclo [2.2.2] octan

Curriculum vitae

Ich bin am 24.7.1951 in Prag geboren. Meine Schulbildung begann mit einer neunjährigen Grundschule, nach deren Beendigung ich die Aufnahmeprüfung für das Akademische Gymnasium in Prag ablegte (1966). Im Fächerkanon figurierten dort als Sprachfächer Tschechisch, Russisch, Englisch und Latein. Dass in meinem Maturitätszeugnis schliesslich Deutsch das Fach Nr.1 war, verdanke ich dem Ueberfall der Armeen des Warschauer Paktes auf die Tschechoslowakei (21.8.1968), welcher meine Eltern zur Flucht in die Schweiz veranlasst hat.

Die Schweizerische Eidgenossenschaft gewährte uns sofort politisches Asyl. Ich konnte meine Mittelschulausbildung an der Kantonsschule Zürcher Oberland in Wetzikon, in einer von Solidarität und Hilfsbereitschaft geprägten Atmosphäre, beenden.

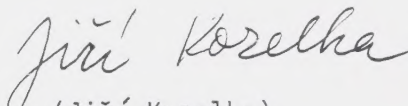
Nach der Maturität (1971; Typus C) immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich für ein Chemiestudium. Ich schloss es im Frühjahr 1977 ab, mit anorganischer Chemie als Hauptfach. Im Nebenfach studierte ich Musikwissenschaft. Ich schätze es ausserordentlich, dass ich durch diese fakultätenübergreifende Kombination meinen Bildungshorizont habe wesentlich erweitern können, im Gegensatz zur übermässigen Spezialisierung, welche unser Leben sonst immer deutlicher prägt.

Seit 1976 unterrichte ich als Lehrbeauftragter an verschiedenen Mittelschulen des Kantons Zürich. Im Mai 1978 legte ich die Diplomprüfung für das höhere Lehramt ab.

Am 29. Januar 1979 ist mir das Bürgerrecht der Stadt Uster erteilt worden.

Meine Diplomarbeit in anorganischer Chemie umfasste spektroskopische Untersuchungen einiger Rhodanokomplexe des Platin(II). Sie vermittelte mir den Einblick in die Problematik der Elektronenspektroskopie und machte mich gleichzeitig auf ungelöste Fragen in der Platinchemie aufmerksam. Unterstützt von Herrn PD Dr. W. Ludwig, der meine Diplomarbeit geleitet hatte, habe ich mich entschlossen, Pt(II)-Verbindungen ins Zentrum meiner Dissertationsarbeit zu stellen. Wieweit sich diese Arbeit gelohnt hat, möge der Leser selbst beurteilen.

Zürich, im Februar 1982


(Jiří Kozelka)

Während meiner Studienzeite besuchte ich Lehrveranstaltungen der Dozenten

E. Batschelet, E. Brun, A. Dreiding, C. H. Eugster, H. Fischer, K. v. Fischer, R. Grauer, H. J. Hediger, M. Hesse, W. Kündig, H. Labhart, H. U. Lehmann, W. Ludwig, R. Meylan, H. R. Oswald, W. v. Philipsborn, H. Schmid, M. Stähelin, M. Viscontini, G. Wagnière, H. Werner, O. Woodtli.

